D. I. Velea

Teoria și practica utilizării cenușilor de la centralele termoelectrice

Editura Tehnică

Scanned with OKEN Scanner

Prof. dr. ing. N. I. VOINA

Teoria si practica utilizarii cenuşilor de la centralele termoelectrice

EDITURA TEHNICĂ – BUCUREŞTI – 1981

Scanned with OKEN Scanner

În prezenta lucrare, autorul, pe baza unei bogate experienţe în domeniul ştiinţei şi tehnologiei materialelor de construcţii şi domenii adiacente, abordează sub raport teoretic şi aplicativ problema utilizării complexe şi integrale a cenuşilor de termocentrală. Sînt descrise procese tehnologice originale, criterii de verificare a calităţi cenuşilor şi a noilor materiale rezultate prin aplicarea unor procedee brevetate în ţară şi în străinătate şi care deschid noi perspective de utilizare.

În prima parte sînt tratate aspectele legate de proprietăţile fizico-chimice-mineralogice şi hidraulice ale cenuşilor, în corelaţie cu natura cărbunilor, bazele teoretice ale întăririi hidraulice şi metode pentru evaluarea activităţii hidraulice. Pentru utilizarea cenuşilor, ca adaos în cimenturi, betoane, prefabricate etc., se propune o nouă metodă originală şi rapidă pentru determinarea activităţii hidraulice concomitent cu evaluarea calităţii cenuşilor.

În partea a doua a lucrării sînt tratate problemele axate pe folosirea cenuşilor în domeniul materialelor de construcţii ca lianţi, betoane produse din beton de cenuşă, ceramică, vitroceramică, agregate uşoare, precum şi un domeniu nou dezvoltat de autor referitor la obţinerea de produse şi prefabricate din beton de cenuşă fără ciment, întărite în cîmpuri de înaltă frecvenţă ; procedeu tehnologic cu largi domenii de aplicaţii şi eficienţă tehnico-economică. Sînt, de asmenea, tratate la zi problemele legate de utilizarea cenuşilor în industria metalurgică pentru obţinerea de aluminiu, fier, vanadiu, titan etc.

Lucrarea se bazează atît pe rezultatele noi obţinute de autor, cît şi pe datele din literatura de specialitate, constituind un valoros material pentru utilizarea complexă şi eficientă a cenuşilor în diverse domenii ale economiei naţionale şi se adresează tuturor celor care au drept obiectiv major valorificării acestor cenuşi, cum şi studenţilor, cadrelor didactice şi cercetătorilor din institutele de profil.

Redactor : ing. **MARIANA GEORGESCU**
Tehnoredactor : **VALERIU MORĂRESCU**
Coperta : **SILVIA MĂRŢU**
(după o electronomicrofotografie făcută de N. I. Voina la C.E.G.B., Anglia) (1979)

Bun de tipar : 02.04.1981. Coli de tipar : 30,5
C.Z. 662.61 : 621.311.221.23

Tiparul executat sub comanda nr. 95 la I.P. „Filaret", str. Fabrica de chibrituri nr. 9—11, Bucureşti
Republica Socialistă România

Scanned with OKEN Scanner

PREFAŢĂ

Cenuşile de la CTE reprezintă în prezent şi în perspectivă principalul deşeu industrial care, datorită compoziţiei chimice şi proprietăţilor hidraulice, pot constitui surse de materii prime valorificabile în diversele domenii.

Industria materialelor de construcţii şi a construcţiilor, direcţii în care au fost preponderent utilizate cenuşile pînă în prezent, nu reprezintă soluţii complexe şi integrate, întrucît se ignoră compoziţiile şi proprietăţile specifice care permit o valorificare superioară ca noi surse de metale, lianţi activaţi convergent pentru obţinerea de produse din beton fără ciment, vitroceramică etc.

Dezvoltarea fără precedent a cercetărilor, atît pe plan mondial cît şi la noi în ţară, inclusiv ale autorului, au determinat apariţia de noi produse şi tehnologii bazate pe concepte integrate, de mare eficienţă tehnico-economică şi cu implicaţii asupra extinderii sferei de cunoaştere sub multiple aspecte a acestui deşeu industrial.

Lucrarea de faţă abordează, sub raport ştiinţific fundamental şi aplicativ, multiplele aspecte legate de utilizarea complexă şi eficientă a cenuşilor de la centralele termoelectrice (CTE).

In partea I (1—5) se tratează aspectele legate de interdependenţa dintre natura cărbunilor şi a cenuşilor, proprietăţile fizico-mecanice, chimice, hidraulice care stau la baza alegerii criteriilor optime de utilizare a cenuşilor.

Sînt abordate, de asemenea, principalele sisteme în care se încadrează întărirea lianţilor cu cenuşa, bazele activităţii hidraulice, efectele activităţii convergente, precum şi metodele de determinare atît a capacităţii liante, cît şi a calităţii cenuşilor, propunîndu-se un test rapid şi complex superior metodelor cunoscute în literatura de specialitate.

Se elaborează unele modele noi pentru explicarea activităţilor hidraulice a cenuşilor în concordanţă cu compoziţiile chimico-mineralogice, cu paragenezele de echilibru termic şi structura cvasicristalină eterogenă.

Pe baza acestor criterii se explică discrepanţele dintre activităţile hidraulice ale diverselor tipuri de cenuşi provenite prin arderea cărbunilor din România, Polonia, Anglia, SUA etc.

Partea a II-a (6—12) se ocupă de problemele utilizării cenuşilor în domeniul lianţilor şi betoanelor, reflectînd implicaţiile favorabile asupra proprietăţilor fizico-mecanice şi chimice ale acestor materiale.

Se tratează problema obţinerii unei game largi de produse şi prefabricate după un procedeu original din beton de cenuşă fără ciment, activate convergent.

Noua tehnologie elaborată de noi, permite utilizarea inclusiv a cenuşilor de haldă în stare umedă, activate cu alte deşeuri complementare şi armate cu fibre de sticlă obişnuite, întărite prin intermediul unor surse energetice neconvenţionale. Procedeul s-a dovedit a fi deosebit de eficient din punct de vedeer tehnic şi economic, mult superior tehnologiilor cunoscute pînă în prezent.

Scanned with OKEN Scanner

Se propune un nou model pentru cinetica reacţiilor chimice în sisteme complexe, cenuşă-activatori-apă, care să explice proprietăţile deosebite ale betoanelor din cenuşă fără ciment, precum şi gradul înalt de eficienţă tehnico-economică.

Procedeul experimentat de noi pe baza teoriilor şi tehnologiilor proprii deschide noi perspective utilizări atît pentru cenuşi, cît şi pentru alte subproduse industriale, şlamuri, sterile, zguri etc. cu proprietăţi hidraulice.

In capitolele următoare se tratează în detaliu, sub raport teoretic şi tehnologic, problema obţinerii agregatelor uşoare de tip agloporit, granulit etc. din cenuşi prin expandare, respectiv sinterizare, precum şi proprietăţile fizico-mecanice şi chimice ale acestora, atît ca agregate individuale, cît şi încorporate în beton.

In continuare, pe baza sistemelor ternare şi cuaternare, se tretează fabricarea produselor de ceramică specială vitroceramică, şamotă, electroceramică etc.

O atenţie deosebită se acordă, atît teoretic, cît şi practic, problemei recuperării din cenuşi a concentraţiilor de fier şi a aluminei după procedee bazice şi acide, precum şi a metalelor speciale, ca titanul şi vanadiul.

În lucrare, pe lîngă tratarea în lumina datelor bibliografice la zi a problemelor vaste privind valorificarea complexă a cenuşilor, se aduc multiple contribuţii originale, atît sub raport fundamental ştiinţific, cît şi tehnologic aplicativ, care deschid noi perspective utilizării complexe şi integrate a cenuşilor şi a altor materiale similare.

Prin conţinutul ei teoretic şi practic, lucrarea are un caracter interdisciplinar, adresîndu-se specialiştilor din cercetare, proiectare, execuţie şi învăţămînt, sperînd totodată să constitue un ghid util în activitatea specialiştilor din diverse domenii (chimie, fizică, ştiinţa materialelor, betoane, vitroceramică, metalurgie ş.a.).

*

Pentru furnizarea unor date este deosebit de plăcut să folosesc aici prilejul de a exprima gratitudinea mea Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie, Ministerului Minelor, Petrolului şi Geologiei, Ministerului Economiei Forestiere şi Materialelor de Construcţii, Ministerului Energiei Electrice, Ministerului Construcţiilor Industriale ş.a., precum şi institutelor centrale de cercetări pe care le coordonează.

Ţin, de asemenea, să mulţumesc unor organisme şi instituţii internaţionale — Energy Research and Developement Administration (SUA), National Coal Association and National Ash Association (SUA), Central Generating Electricity Board (Anglia), Departament of Material's Sceance and Engineering (Australia), West Virginia University, University of Leeds (Anglia) pentru schimbul reciproc de publicaţii pe această temă.

Autorul

Scanned with OKEN Scanner

THEORY AND PRACTICE
PULVERIZED FLY ASH UTILIZATION

The ashes from termoelectric power sttions are in the present and futuretime the main important industrial waste which due to its chemical composition and hydaulic properties can provide source of raw materials for cement, concrete, ceramic, metalurgycal products, etc.

The first (chapters 1—5) trates the fundamental aspects: related to the interdependence between the nature of the coals and that of the ashes, the physico-mecanic, chemical, hydraulic properties which are the bases for the choice of best criteria of using ashes, new methods are made for explaning the hydarulic activities of PFA obtained from the burning of coal Romania, England, U.S.A., Poland, etc.

The second part (chapters 6—12) trates P.F.A. in cement, ash concrete, light aggregate, special and ordinary ceramics, andnew sources of metals (alumina, iron, vanadium and titanium).

Very important problem trated concerning ash concrete without cement after Voina's theory and processes.

While no attempt has been made to provide a complete bibliography, the references given at the end of each chapter will serve as a fair guide to the literature of the subjects covered.

Where statements opinion interpretation of research are given, they are to be considered as representing my personal views, and not in any way to reflect the position of the Laboratory for New Materials and Processes of the Departament of Material's science.

Prof. dr. eng. N. I. Voina
for New Materials and Processes
Head of the Laboratory

Scanned with OKEN Scanner

OPINII — OPINIONS

UPON THE WORKS OF PROF. DR. ENG. N. I. VOINA

N. I. VOINA (extrase din teza de doctorat (1963)

Cercetările Dr. ing. N. I. Voina în domeniul deformaţiilor pietrei de ciment şi betoanelor aduc date noi foarte importante care limitează valabilitatea teoriilor lui Seikin şi Fréssynet. Autorul are meritul de a fi descoperit că numai la betoanele încărcate la vîrste tinere compoziţia şi natura cimenturilor se face resimţită asupra deformaţiilor. pentru betoanele puse sub eforturi la vîrste mai mari, se mai sesizează deosebiri care să reflecte natura mineralogică a cimenturilor.

Revibrarea betoanelor în timpul prizei, a căror baze teoretice şi practice au fost elaborate de N. I. Voina, sînt pe cît de interesante pe atît de utile în tehnica şi tehnologia betonului.

Prof. emerit dr. A. STEOPOE

N. I. VOINA — Lucrări ştiinţifice privind revibrarea betonului în vederea acordării premiului I al MEI pentru cercetarea ştiinţifică pe 1965

Cercetările efectuate de N. I. Voina ş.a. în laboratorul de beton armat de la Politehnica din Timişoara privind revibrarea betonului constituie o contribuţie deosebită la cunoaşterea mai intensă a proceselor intime de formare a structurii de rezistenţă bazată pe măsurători de contracţii intriseci ce se petrec în această critică perioadă. Autorul a constatat că datorită contracţiilor iniţiale din timpul prizei betonului iau naştere tensiuni interne care duc la microfisurarea pietrei de ciment şi la diminuarea potenţialului de rezistenţă. Prin revibrare se reduc considerabil contracţiile şi tensiunile interne cu consecinţe favorabile asupra măririi rezistenţelor, micşorării contracţiei finale şi a deformaţiilor sub sarcină.

Pentru calităţile deosebite, spirit novator, pasiune dublată de sesizare a aspectelor noi, soluţii ingenioase etc. autorul deşi tînăr s-a afirmat în ştiinţa românească şi internaţională avînd mari perspective.

Prof. dr. ing. C.M. AVRAM
Membru Corespondent al Academiei R.S.R.

N.I. VOINA

EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS CONCERNING THE USE OF SYNTHETIC RESINS IN THE CONCRETE TEHNIQUE IN ROMANIA

Bull. RILEN nr. 3/1968 şi
Eyrolles — Paris 1970

Mr. Voina (Romania) called attention to the application of infra-red rays on concrete to wich P.V.A. was added. As he had pointed out in his paper this method improved the water stability. Higher strength os well as shrinkage, were the results of such a treatment. Especially for early demoulded concrete this method could be useful, as was proved already in Germany.

Prof. Dr. Pc. K. REIJGER
Director of the Institute for Building Materials and Building Structures — NETHERLAND
General Reports of Simpozium, Paris 1967

N. I. VOINA

CHIMIE ŞI MATERIALE DE CONSTRUCŢII, E.D.P. BUCUREŞTI (1969)
I.M.C.Y.C./1971 Review

El trabayo contiente muchos resultados originales de los autors como par eyemplo la revibracion de los coneredos, metodes de reduction de las deformaciones.

Biblioteca de I.M.C.Y.C. MEXICO

N. I. VOINA

UTILISATION DE CIMENT RICHES DANS LES REVÊTEMENTS BÉTONNÉS (Rev. de Routes et des Aerodromes nr. 3/1971) — Paris

L'etude presentée ci-après par Dr. Ing. Voina est intérêt, parce qu'elle aborde un aspect scientifique, encore mal conuu, du problème des bétons routieres. Elle confirme d'ailleurs l'expérience française à ce sujet et apporte d'utiles compléments et précisions à cette expérience.

Cette etude attribue, à juste titre, une responsabilité plus grande au C S qu'an C S dans le retrait

J'invite vivement les entrepreneurs de chaussees en beton à etudier minutieusement la préparation précitée; le CERILH pourrait leur apporter une aide technique à ce sujet.

Prof. dr. R. PELTIER
Directeur général du C.E.R.I.L.H. Paris

N. I. VOINA

MATERIALE DE CONSTRUCŢII, Editura Tehnică, Bucureşti 1974 (Bull RILEM nr. 44 martie-aprilie 1975, la Bibliographical Information pag. 162)

The book is in Romanian and therefore not accessibble to many readers but it is of a quality which merits a revieri here.

In view of the author's long research experience, the book presents a nice balance of accepted theories and research. A translation into English or French would be welcome.

Prof. Dr. A. M. NEVILLE
Principal and Vice Concellar University of Dundee U.K.

N. I. VOINA

RREFERAT ASUPRA LUCRĂRILOR PRIVIND UNELE ASPECTE NOI ALE REACŢIILOR CHIMICE SUB EFECTUL CIF ÎNTRE COMPONENŢII CENUŞII ŞI DIVERŞI ACTIVATORI, PENTRU ACORDAREA PREMIULUI ACADEMIEI R.S.R. (3 lucrări) „I-a Conferinţă de valorificare complexă a cenuşilor de termocentrală Deva" 1973.

Aspectele teoretice şi practice ale reacţiilor de întărire în CIF, problemele ştiinţifice noi abordate de autor precum şi domeniile variate de aplicaţii deschid noi orizonturi chimiei fizice şi tehnologiei materialelor de construcţii şi ale altor ştiinţe.

Este un merit incontestabil al autorului de a descoperi şi aprofunda procesele complexe şi rapide ce au loc la tratarea diverselor materiale în CIF şi UIF. Considerăm că prof. dr. ing. N. I. Voina, prin tematica abordată şi soluţiile ştiinţifice şi practice originale de rezolvare, se situează într-un domeniu nou şi de mare perspectivă avînd meritul de a fi descoperit şi dovedit noi mecanisme de cinetică chimică sub efectul CIF şi UIF în ştiinţa mondială.

Acad. prof. dr. doc. S. SOLACOLU
Referat, Bucureşti 1978

Scanned with OKEN Scanner

N. I. VOINA

THERMAL ANALYSIS OF COAL AND COAL ASHES, ACADEMIC PRESS, NEW YORK 1980

I would appreciate very much for continution of Analytical Methods and coal products Aard Press 1978, edit. by karr and if you will send me the reprint of the very important chapter 37 of „Thermal Analysis of Coal and Coal Ashes"/1978.

Prof. Dr. W. ROWE, University of Texas, U.S.A.
Departament J. Chemistry

Prof. dr. DELARUE, Universitate de Namur
Departament du chemie, Belgique

Dr. Eng. I. KENT
Depart. Sience of and Ind. Research, New-Zeland

ITONG AB
Göte Svanholm, 1979
Mr. Prof. Dr. Eng. Voina,

You told us that you have developed a new type of concrete and gave us some samples. From his description we understand that your process is fast and economical. Also the total investment is not very great.

G Svanholm, Research Manage
ITONG AB

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

1. Natura şi provenienţa cenuşilor de la CTE

1.1. Importanţa cărbunilor ca sursă energetică naţională şi mondială 19
1.2. Arderea cărbunilor. Tipuri de cenuşi în funcţie de natura cărbunilor 24
Bibliografie 33

2. Caracteristicile fizico-chimice şi mecanice ale cenuşilor de la CTE

2.1. Proprietăţile fizice şi mecanice 34
2.2. Compoziţia chimică elementară 46
2.3. Compoziţia mineralogică . . . 49
2.4. Locul cenuşilor în sistemul $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ 52
Bibliografie 53

3. Principalele sisteme specifice întăririi lianţilor pe bază de cenuşă de la CTE

3.1. Sistemul $SiO_2—H_2O$ 54
3.2. Sistemul $Al_2O_3—H_2O$ 58
3.3. Sistemul $CaO—H_2O$ 59
3.4. Sistemul $CaO—SiO_2—H_2O$. . . 61
3.5. Sistemul $CaO—Al_2O_3—H_2O$ . . 70
3.6. Sistemele $CaO—Al_2O_3—CaCl_2—H_2O$ şi $CaO—Al_2O_3—CaSO_4—H_2O$ 73
3.7. Sistemul $CaO—Fe_2O_3—H_2O$ . . 79
3.8. Sistemele $CaO—Fe_2O_3—CaCl_2—H_2O$ şi $CaO—Fe_2O_3—CaSO_4—H_2O$ 81
3.9. Sistemul $CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ 84
3.10. Soluţii solide complexe . . . 84
Bibliografie 85

4. Bazele fizico-chimice ale proceselor de activare hidraulică şi întărire a cenuşilor de la CTE

4.1. Consideraţii generale 87
4.2. Ipoteze explicative privind capacitatea de întărire hidraulică a cenuşilor de la CTE 88
4.2.1. Ipoteza corelaţiei dintre compoziţia oxidică şi activitatea hidraulică . 88
4.2.2. Ipoteza structurilor cristaline şi cvasicristaline eterogene active 91
4.2.3. Ipoteza structurilor vitroase labile 100
4.3. Activarea cenuşilor de la CTE 101
4.3.1. Activarea cu CaO. . . . 102
4.3.2. Activarea convergentă cu baze şi electroliţi. . . . 109
Bibliografie 112

5. Metode de determinare a activităţii hidraulice a cenuşilor de la CTE

5.1. Metode mecanice 114
5.1.1. Metoda Feret 114
5.1.2. Metoda Ferari 118
5.1.3. Metoda ASTM 119
5.1.4. Metoda rapidă Voina . . 119
5.2. Metode fizice 120
5.2.1. Metoda GOST-63 120
5.2.2. Metoda GOST modificată (Voina) 121
5.2.3. Metoda electroconductometrică 122
5.2.4. Metoda analizei termice complexe (Voina). . . . 123
5.3. Metode chimice 124
5.3.1. Metoda ASTM (379—651) 125
5.3.2. Metoda Baire. 125
5.3.3. Metoda Chapelle 126
5.3.4. Metoda Steopoe. 127
5.3.5. Metoda italiană 127
5.3.6. Metoda Moran şi Gilliland 128
5.4. Metode combinate 129
5.4.1. Metoda Jambor 129
5.4.2. Metoda maghiară . . . 130
5.4.3. Metoda florentină (Lea-Desch-test mecano-chimic) 131
5.4.4. Metoda florentină aplicată pe mortare întărite prin tratare termică la 40°C timp de 10 zile . . 133
5.4.5. Metoda complexă şi rapidă Voina (test mecano-fizico-chimic) 134
Bibliografie 136

Scanned with OKEN Scanner

6. Ciment pe bază de cenuşi de la CTE

6.1. Consideraţii generale 137
6.2. Constituenţii mineralogici ai cimentului (soluţii solide) . . 139
6.3. Efectul adaosului de cenuşă asupra caracteristicilor componenţilor mineralogici ai cimentului 143
6.3.1. Comportarea C_3S cu adaos de cenuşă 144
6.3.2. Comportarea C_2S cu adaos de cenuşă 146
6.3.3. Comportarea lui C_4AF . 147
6.3.4. Comportarea lui C_3A . . 147
6.4. Efectul adaosului de cenuşă asupra procesului de hidratare şi întărire la cimenturi 148
6.5. Principalele proprietăţi ale cimenturilor cu adaos de cenuşă 155
6.5.1. Apa pentru pasta de consistenţă normală. Tipuri de apă 157
6.5.2. Priza cimentului 159
6.5.3. Proprietăţi reologice . . 160
6.5.4. Constanţa de volum . . 166
6.6. Corelaţia dintre tipurile de ciment cu cenuşă şi principalele proprietăţi 167
6.6.1. Cimentul alitic. 167
6.6.2. Cimenturi fero-portland normale 168
6.6.3. Cimenturi portland normale. 169
6.6.4. Cimenturi belitice normale 169
6.7. Căldura de hidratare 170
6.8. Rezistenţe mecanice. 172
Bibliografie 178

7. Betoane din ciment cu adaos de cenuşi de la CTE

7.1. Definiţie şi clasificare. 179
7.2. Caracteristicile reologice ale betonului proaspăt (lucrabilitate, consistenţă, viscozitate s.a.) . . 181
7.3. Densitatea betonului cu adaos de cenuşă (ρ_{ba}). 188
7.4. Durabilitatea betoanelor cu adaos de cenuşă 190
7.4.1. Porozitatea şi permeabilitatea betoanelor cu adaos de cenuşă 190
7.4.1.1. Cinetica pătrunderii apei în betonul de cenuşă. 193
7.4.2. Gelivitatea betoanelor cu adaos de cenuşă 208
7.4.2.1. Generalităţi. 208
7.4.2.2. Criterii noi de evaluare a rezistenţei la gelivitate 209
7.4.2.3. Influenţa conţinutului şi a cantităţii de cenuşă asupra rezistenţei la gelivitate 209
7.4.2.4. Influenţa compoziţiei mineralogice a cimenturilor asupra rezistenţei la gelivitate . . . 213
7.4.3. Coroziunea betoanelor cu adaos de cenuşă 213
7.4.3.1. Tipul I de coroziune 214
7.4.3.2. Tipul II de coroziune 215
7.4.3.3. Tipul III de coroziune 217
7.4.3.4. Coroziunea generată de apa de mare 222
7.4.3.5. Coroziunea agenţilor din industria petrochimică 225
7.4.3.6. Acţiunea corozivă biochimică 227
7.4.3.7. Coroziunea armăturii de oţel din beton . . 227
7.4.3.8. Reacţiile alcalii-agregat 229
7.5. Metode pentru ameliorarea betoanelor cu cenuşă 233
7.5.1. Carbonatarea. 233
7.5.2. Ocratarea 235
7.5.3. Fluoatarea 235
7.5.4. Silicatarea 235
7.5.5. Tratarea cu săpunuri solubile 235
7.5.6. Protecţia prin înglobarea în beton a unor substanţe 236
7.6. Rezistenţele mecanice ale betonului cu cenuşă. 237
7.6.1. Rezistenţa la solicitări statice 237
7.6.1.1. Rezistenţe la compresiune. 237
7.6.1.2. Rezistenţa la întindere 254
7.6.1.3. Rezistenţa la întindere prin încovoiere. . . . 259
7.6.1.4. Fragilitatea 261
7.6.2. Rezistenţa la solicitări dinamice. 263
7.6.2.1. Rezistenţa la compresiune prin şoc 263
7.6.2.2. Rezistenţa la oboseală
7.7. Deformaţiile betonului cu adaos de cenuşă 264
7.7.1. Dilatarea şi contracţia termică 265
7.7.2. Contracţia şi umflarea . 266
7.7.3. Deformaţiile betonului sub sarcină de scurtă şi lungă durată. 269

Scanned with OKEN Scanner

7.8. Ruperea betoanelor cu cenuşă 273
7.9. Calculul compoziţiei betonului cu cenuşă 275
Bibliografie 280

8. Betoane speciale cu adaos de cenuşă

8.1. Betoane hidrotehnice 283
8.2. Betoane cu polimeri 289
8.2.1. Definiţii şi structuri . . 289
8.2.2. Tipuri şi proprietăţi ale betoanelor cu adaos de polimeri la preparare . . 292
8.2.3. Tipuri şi proprietăţi ale betoanelor impregnate cu polimeri (B.I.P.) 300
8.3. Betoane uşoare cu adaos de cenuşă 305
8.3.1. Definiţie şi clasificare . 305
8.3.2. Caracteristicile fizico-mecanice 307
Bibliografie 316

9. Produse şi prefabricate din beton de cenuşă, fără ciment

9.1. Consideraţii generale 320
9.2. Procedeu de obţinere a produselor şi prefabricatelor din beton fără ciment bazat pe efecte convergente (Voina) 321
9.2.1. Bazele toretice ale procedeului 321
9.2.2. Difuziunea sub efectul CIF 327
9.2.3. Reacţii paralele sau simultane. Model CIF . . 330
9.2.4. Compoziţia betonului fără ciment, pe bază de cenuşă 334
9.2.4.1. Compoziţia şi caracteristicile betonului cu cenuşă-var, fără ciment, întărite în CIF . . . 334
9.2.5. Efectul calităţii şi cantităţii varului 346
9.2.6. Principiile încălzirii în CIF 349
9.2.7. Optimizarea tratamentului 353
9.2.8. Efectul electroliţilor asupra întăririi şi proprietăţilor 357
9.2.9. Scheme tehnologice ale procedeului 362
9.2.10. Eficienţa economică a procedeului 366
9.2.11. Domenii de folosire . . 368
9.3. Alte procedee 369
9.3.1. Procedeul Alsică 869
9.3.2. Betoane celulare autoclavizate 369
9.4. Efectul superplastifianţilor asupra betoanelor 372
9.5. Procedeul Voina de obţinere a produselor şi preparatelor simple şi armate din beton de cenuşe, întărite cu surse neconvenţionale de energie 376
Bibliografie 382

10. Agregate uşoare din cenuşă de la CTE

10.1. Prezentarea problemei 385
10.2. Obţinera granulitului din cenuşă de la CTE 386
10.2.1. Consideraţii generale . 386
10.2.2. Sisteme în care se încadrează cenuşile de la CTE pentru obţinerea granulitului 387
10.2.3. Elucidarea condiţiilor degajării de gaze pentru expandarea masei cenuşii în vederea obţinerii structurii poroase 394
10.2.4. Poziţia granulitului în sistemul polinar K_2O—CaO—FeO—Al_2O_3—SiO_2 395
10.2.5. Caracteristicile generale ale granulitului din cenuşa de la CTE . . 398
10.2.5.1. Compoziţia chimico-mineralogică 398
10.2.5.2. Caracteristicile fizico-mecanice ale agregatelor 400
10.2.6. Schema tehnologică de obţinere a granulitului din cenuşă de la CTE 404
10.2.7. Eficienţa tehnico-economică 405
10.2.8. Propuneri şi perspective 405
10.3. Obţinerea de agregate uşoare prin sinterizare 406
10.3.1. Prezentarea problemei 406
10.3.2. Factori care influenţează sinterizarea . . 406
10.3.3. Sinterizarea 407
10.3.4. Proprietăţile fizico-mecanice ale agregatelor uşoare sinterizate 410
Bibliografie 410

11. Produse din ceramică brută şi specială obţinute din cenuşi de la CTE

11.1. Obţinerea de ceramică brută din cenuşl de la CTE 412
11.1.1. Folosirea cenuşilor ca degresant pentru obţinerea produselor ceramice 413

11.1.2. Folosirea cenuşilor ca materie primă de bază cu adaos de argilă . . 415
11.2. Utilizarea cenuşilor pentru obţinerea gresiilor ceramice . . 417
11.2.1. Posibilităţi de obţinere a gresiilor din cenuşi 417
11.3. Obţinerea de şamotă din cenuşi granulate 418
11.4. Obţinerea de produse vitroceramice din cenuşă de la CTE 419
11.4.1. Prezentarea problemei 419
1.4.2. Bazele teoretice ale obţinerii vitroceramicii din cenuşi 419
11.4.3. Principiile tehnologice de obţinere a produselor vitroceramice din cenuşi 423
11.5. Materiale electrotopite cristalizate din cenuşă de la CTE 423
Bibliografia 424

12. Folosirea cenuşilor de la CTE ca materii prime în industria metalurgică

12.1. Prezentarea problemei 426
12.2. Obţinerea de alumină după procedeele bazice din cenuşi de la CTE 428
12.2.1. Stadiul actual 428
12.2.2. Obţinerea de alumină după procedeul sinterizării cu calcar şi sodă 431
12.2.2.1. Tehnologie de obţinere a aluminei din cenuşi 432
12.2.3. Obţinerea aluminei după procedeul sinterizării cu var 443
12.2.4. Sinterizarea cu calcar 452
12.2.5. Obţinerea simultană de alumină şi ciment . . 452
12.2.6. Procedee combinate Bayer-Deville-Pechiney 452
12.2.7. Procedeul sulfurat . . 453
12.2.8. Procedeul sulfurat alcalin 453
12.3. Procedee acide pentru obţinerea aluminei de la CTE 454
12.3.1. Prezentarea problemei 454
12.3.2. Bazele teoretice privind dizolvarea aluminei în soluţii 455
12.3.3. Procedee de obţinere a Al_2O_3 din cenuşă de la CTE prin tratare cu HCl 458
12.3.4. Procedeul de obţinere a Al_2O_3 din cenuşi de la CTE prin tratare cu acid azotic 463
12.4. Obţinerea de oxizi de fier din cenuşă de la CTE 474
12.4.1. Prezentarea problemei 474
12.4.2. Bazele teoretice ale separării magnetice . . 475
12.4.3. Metode de obţinere a concentratelor în oxizi de fier din cenuşi de la CTE 477
12.5. Alte metale obţinute din cenuşă de la CTE 482
12.5.1. Vanadiu 483
12.5.2. Titan 485
Bibliografie 485

Scanned with OKEN Scanner

CONTENTS

1. The origin and nature of ashes from tehrmoelectric power stations

1.1. The importance of coals as world and national energetical source. 19
1.2. Ash quantities on world and national scale 24
References 33

2. Physico-chimical and mechanical characteristics of the ashes

2.1. Physical and mechanical properties 34
2.2. Ultimate (chemical) composition 46
2.3. Mineralogical composition and hydraulic activity 49
2.4. Place of ashes in the system $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ 52
References 53

3. The main systems specific of the hardening of cement based

3.1. System $SiO_2—H_2O$ 54
3.2. System $Al_2O_3—H_2O$. 58
3.3. System $CaO—H_2O$ 59
3.4. System $CaO—SiO_2—H_2O$ . . . 61
3.5. System $CaO—Al_2O_3—H_2O$ . . 70
3.6. System $CaO—Al_2O_3—CaCl_2—H_2O$ and $CaO—Al_2O_3—CaSO_3—H_2O$ 73
3.7. System $CaO—Fe_2O_3—H_2O$ . . 79
3.8. System $CaO—Al_2O_3—SiO_3—SiO_2—H_2O$ 81
3.9. System $CaO—Fe_2O_3—CaCl_2—H_2O$ and $CaO—Fe_2O_3—CaSO_2—H_2O$ 84
3.10. Complex solid solutions . . . 84
References 85

4. Physico-chemical bases of the processes of hydraulic activation and hardening of ashes

4.1. General considerations 87
4.2. Explicative hypotheses concerning the capacity of hydraulic hardening of ashes from the TES 88
4.2.1. Hypotheses of the correlation between oxide composition and hydraulic activity 88
4.2.2. Hypotheses of the active heterogenous crystalline structures 91
4.2.3. Hypotheses of labile vitrous structures 100
4.3. Activation of ashes 101
4.3.1. Activation with basic solution 102
4.3.2. Convergent activation with bases and electrolytes 109
References 112

5. Methods for exalution hydraulic activity

5.1. Mechanical methods 114
5.1.1. The Feret method . . . 114
5.1.2. The Ferari method . . . 118
5.1.3. The A.S.T.M. method 119
5.1.4. The rapid method (Voina) 119
5.2. The physical method 120
5.2.1. The GOST-63 method 120
5.2.2. The GOST method modified 121
5.2.3. The electroconductometric method 122
5.2.4. Method of the complex thermal analysis (Voina) 123
5.3. Chemical methods 124
5.3.1. The A.S.T.M. method (379—651) 125
5.3.2. Baire method 125
5.3.3. The Chapelle method . . 126
5.3.4. Steopoe method 127
5.3.5. The Italian method . . 127
5.3.6. Moron and Gilliland method 128
5.4. Combined methods 129
5.4.1. Jambor method 129
5.4.2. The Hungarian method 130
5.4.3. The Florentine method (Lea-Desch mechanical-chemical test) 131
5.4.4. The Florentine method 133
5.4.6. Voina method (complex and rapid test) 134
References 136

Scanned with OKEN Scanner

6. Ash in cement

6.1. General considerations 137
6.2. Mineralogical composition of cement (Solid solutions) . . 139
6.3. The effect of ash on the mineralogical composition of the cement (Oprimum ash content) 143
6.3.1. The behaviour of C_3S with ash adding 144
6.3.2. The behaviour of C_2S with ash adding 146
6.3.3. The behaviour of C_4AF with ash adding 147
6.3.4. The behaviour of C_3A 147
6.4. The effect of ash on the process of hydration and hardening for cement 148
6.5. The main properties of cements with ash 155
6.5.1. Water of normal consistance. Water types . . . 157
6.5.2. Seating and hardening of cement 159
6.5.3. Rheological properties 160
6.5.4. Constancy of volume . . 166
6.6. Correlation between the cement types with ash adding and the main properties 167
6.6.1. The altic cements . . . 167
6.6.2. The normal feroportland cements 168
6.6.3. The normal portland cements 169
6.6.4. The normal beltic cements 169
6.7. The heat of hydration 170
6.8. Mechanical resistances 172
References 178

7. Concrete with ash

7.1. Definition and classification . . 179
7.2. Rheological characteristics of fresh concrete (workability consistance) 181
7.3. Density of ash concrete 188
7.4. Durability of ash concrete . . . 190
7.4.1. Porosity and permeability of ash concrete 190
7.4.1.1. Kinetics of water penetration in ash concrete 193
7.4.2. The resistance of ash concrete to frost 208
7.4.2.1. Generalities 208
7.4.2.2. New criteria of estimating the frost resistance (foreazing test) 209
7.4.2.3. The influence of ash content and quantity on frost resistance . . 209
7.4.2.4. The influence of the mineralogical composition of cements on frost resistance 213
7.4.3. Corrosion of concrete with ash 213
7.4.3.1. Corrosion of type I 214
7.4.3.2. Corrosion of type II 215
7.4.3.3. The type III of corrosion 216
7.4.3.4. The corrosion effects due to sea water . . . 222
7.4.3.5. Corrosion of agents of the petrochemical industry 225
7.4.3.6. Biochemical corrosive action 227
7.4.3.7. Corrosion of reinforcement steel in concrete 227
7.4.3.8. Alkali-aggregate reaction 229
7.5. Protective measures against corrosive effects 233
7.5.1. Carbonatation 233
7.5.2. The „Okrat" process . . 235
7.5.3. Fluor treatment 235
7.5.4. Water glass treatment . 235
7.5.5. Treatment with solubile soaps 235
7.5.6. Protection by embedding some substances in concrete 236
7.6. Mechanical resistance of ash concrete 237
7.6.1. Static loading resistance 237
7.6.1.1. Compressive strength 237
7.6.1.2. Tensile resistance . . 254
7.6.1.3. Flexural stretching resistance 259
7.6.1.4. Brittleness 261
7.6.2. Dynamic loading resistance 263
7.6.2.1. Shock compression resistance 263
7.6.2.2. Fatigue resistance . . 263
7.7. Ash concrete deformations . . . 264
7.7.1. Thermal expansion of ash concrete 265
7.7.2. Drying shrinkage and expansion in water . . . 266
7.7.3. Concrete deformations under short and long time loading(Modulus of elasticity and creep of ash concrete) 269
7.8. Ash concrete breaking 273
7.9. Ash concrete composition calculation 275
References 280

Scanned with OKEN Scanner

8. Special ash concrete

8.1. Hydrotechnical concrete . . . 283
8.2. Polymer concretes 289
8.2.1. Definitions and structures 289
8.2.2. Types and properties of concretes with polymer adding 292
8.2.3. Types and properties of concretes impregnated with polymers 300
8.3. Light ash concretes 305
8.3.1. Definition and classification 305
8.3.2. Properties and application 307
References 316

9. Ash concrete products and prefabs without cement

9.1. General considerations 320
9.2. The Voina process based on convergent effects for the production of concrete products and prefabs without cement 321
9.2.1. The theoretical bases of the process (The principles of Voina process) . . 321
9.2.2. Diffusion under CIF effect 327
9.2.3. Paralel simultaneous reactions. CIF model . . . 330
9.2.4. The ash concrete composition without cement . . 334
9.2.4.1. Compositions and characteristics of ash concrete-lime without cement. Hardening in CIF 334
9.2.5. The effect of lime—qualities and quantities . . 346
9.2.6. Heating in CIF 349
9.2.7. Treatment optimizing . . 353
9.2.8. Electrolytic effects . . .
9.2.9. Technological scheme of the process 357
9.2.10. Economic efficiency of the process 362
9.2.11. The field of application 366
9.3. Other processes 369
9.3.1. Alsica process 369
9.3.2. Aerated ash concrete . .
9.3.3. The effect of Superplaştizers 372
9.5. Voina's processes concerning the hardening withe non conventional sources of energy 376
References 382

10. Light weight aggregate of ash

10.1. Introduction of the problem 385
10.2. Granulite production from . . ashes by expanding 386
10.2.1. General considerations 386
10.2.2. Systems including ashes for the production of granulite. 387
10.2.3. Conditions of gas release for expanding the ash mass in view of obtaining the porous structure 394
10.2.4. Granulite status in the polycomponent system 395
10.2.5. General characteristics of the granulite obtained with ashes . . 398
10.2.5.1. The chemical and mineralogical characteristics 398
10.2.5.2. Physico-mechanical characteristics of the aggregates 400
10.2.6. The technological characteristic diagrame for the production of granulite with ashes . . . 404
10.2.7. Tehnical-economic efficiency 405
10.2.8. Suggestions and perspectives 405
10.3. Light aggregates production by sintering 406
10.3.1. Description of the problem 406
10.3.2. Sintering influencing factors 406
10.3.3. Sintering 407
10.3.4. Physico-mechanical properties of the sinterized light-aggregates 410
References 410

11. Ash in ceramics and citroceramics products

11.1. Ordinary ceramics products obtained in ashes 412
11.1.1. Usage of ashes as degreasing substance for the production of ceramics products 413
11.1.2. Usage of ashes as new industrial of ceramics products 415
11.2. Usage of ashes for the production of special ceramics (clinker products) 417

Scanned with OKEN Scanner

11.3. Chamote production from granulated ashes 418
11.4. Vitroceramics products obtained in ashes 419
11.4.1. Description of the problem 419
11.4.2. Theoretical bases of the vitroceramics production from ashes 419
11.4.3. Technological principles of vitroceramics products 423
11.5. Electroceramics products . . 423
References 424

12. Usage of ashes as roy materials in the metalurgy

12.1. Production 426
12.2. Alumina production 428
12.2.1. Actual stady 428
12.2.2. The lime and soda sintering proceses for producton of alumina from ash 432
12.2.3. Alumina production under lime sintering process 443
12.2.4. Limestone sintering . . 452
12.2.5. Simultaneous production of alumina and cement from fly-ash . . 452
12.2.6. The Bayer-Derille-Pecdiney combined process 452
12.2.7. The sulphate process 453
12.2.8. The alkaline-sulphate process 453
12.3. Acid processes for the production of alumina from fly-ash . 454
12.3.1. Description of the problem 454
12.3.2. Theoretical bases concerning alumina dissolving into solutions . . 455
12.3.3. Processes for the production of Al_2O_3 with ashes by HCl treatment 458
12.3.4. The processes of obtaining Al_2O_3 with ashes by nitric acid (HNO_3) 463
12.4. Iron production with ashes . . 474
12.4.1. Description of the problem 474
12.4.2. Methods of concentration by magnetic separation 475
12.5. Other metals extraction from fly-ash 482
12.5.1. Vanadium recovery . . 483
12.5.2. Titanium extraction from fly-ash 485
References 485

Scanned with OKEN Scanner

1

NATURA ŞI PROVENIENŢA CENUŞILOR DE LA CENTRALELE TERMOELECTRICE (CTE)

1.1. IMPORTANŢA CĂRBUNILOR CA SURSĂ ENERGETICĂ NAŢIONALĂ ŞI MONDIALĂ

Creşterea continuă pe plan mondial şi la noi în ţară, a industriei şi standardului de viaţă impun cu pregnanţă sporirea puterii instalate a centralelor electrice.

La nivelul anului 1978 structura energetică mondială avea următoarea configuraţie:

82% produsă în CTE pe bază de cărbuni, petrol şi gaze;

16% surse hidro;

2% produsă în centrale atomoelectrice.

Din totalul de 82% energie obţinută la CTE, 35% revenea surselor pe bază de cărbune.

În conjunctura economică actuală şi viitoare ţinînd seama de dirijarea gazelor şi petrolului în domenii mai eficiente, politica energetică a ţărilor dezvoltate şi în curs de dezvoltare se orientează spre utilizarea cu precădere a cărbunilor inclusiv a celor inferiori şi a şisturilor bituminoase, ca surse combustibile în termocentrale.

În ţara noastră, plecînd de la structura energetică a anului 1972, şi anume 80% energie termo şi 20% energie hidro şi ţinînd seama de actuala situaţie economică în concordanţă cu sursele energetice, se preconizează dezvoltarea considerabilă a termocentralelor pe bază de cărbuni inferiori şi şisturi bituminoase, de aşa manieră încît la sfîrşitul anului 1985, ponderea energetică să fie de 50% pe bază de cărbuni, 20% surse hidro, 2% atomoelectrică, 28% pe seama petrolului.

Rezultă că prin resursele mari şi prin posibilităţile de valorificare la ardere, cărbunii reprezintă atît în prezent cît şi în viitor sursa principală de energie, atît pe plan mondial cît şi naţional.

O confirmare în acest sens o constituie şi datele din fig. 1.1. unde G. Markon [1.1] prezintă principalele surse de energie şi evoluţia lor în perioada 1960—1974. Se observă că prin 1965, cărbunii constituiau principala sursă de energie, pentru ca în perioada următoare să fie substituiţi preponderent cu petrol.

Scanned with OKEN Scanner

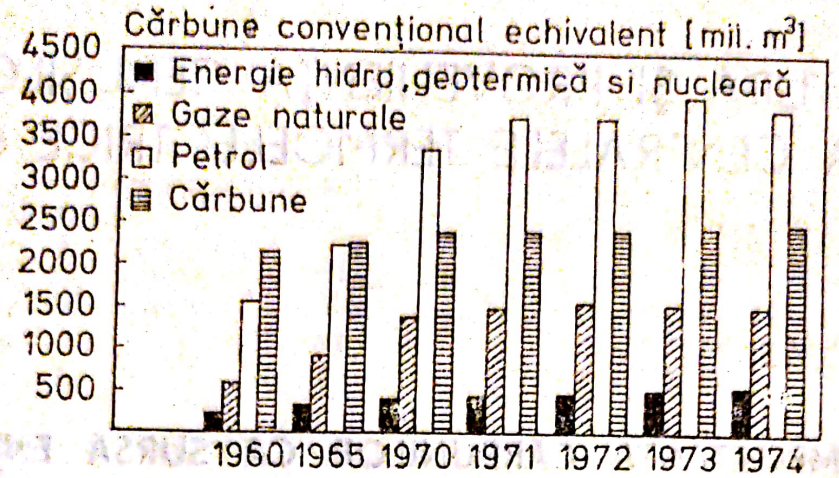


Fig. 1.1

Tabelul 1.1

TARA	Cărbune superior mii tone	Lignit mii tone	TOTAL	(%)
U.R.S.S.	41 300	27 700	69 000	31
S.U.A.	52 842	1 136	53 978	24,2
R.S. Cehoslovacia	1 500	12 500	14 000	6,3
R.F. GERMANIA	6 000	7 600	13 600	6,1
R.D. GERMANIA	225	13 115	13 340	6,0
R.P. POLONIA	7 122	4 939	12 061	5,4
MAREA BRITANIE	11 000	—	11 000	4,9
ALTE ŢĂRI	16 963	18 691	34 654	16,1
TOTAL	136 952	85 681	222 633	100,0

După declanşarea penuriei de petrol statele industrializate, mari consumatoare de petrol şi-au orientat politica energetică spre valorificarea mai intensivă a cărbunilor.

Producţia mondială de cărbune în perioada 1955—1974 este reprezentată în fig. 1.2, iar pe ţări la nivelul anului 1976 în tabelul 1.1.

Pentru comparaţie, în fig. 1.3 se dă dinamica producţiei de cărbune în România; se observă o creştere considerabilă fără precedent a producţiei de cărbune în perioada 1965—1980 care a atins cifra record de 230% în anul 1980 comparativ cu 1960.

Din arderea cărbunilor la CTE se obţin cantităţi de cenuşă, care variază între 10—15% pentru huilă, la 80—85% pentru ligniţi inferiori şi şisturi bituminoase.

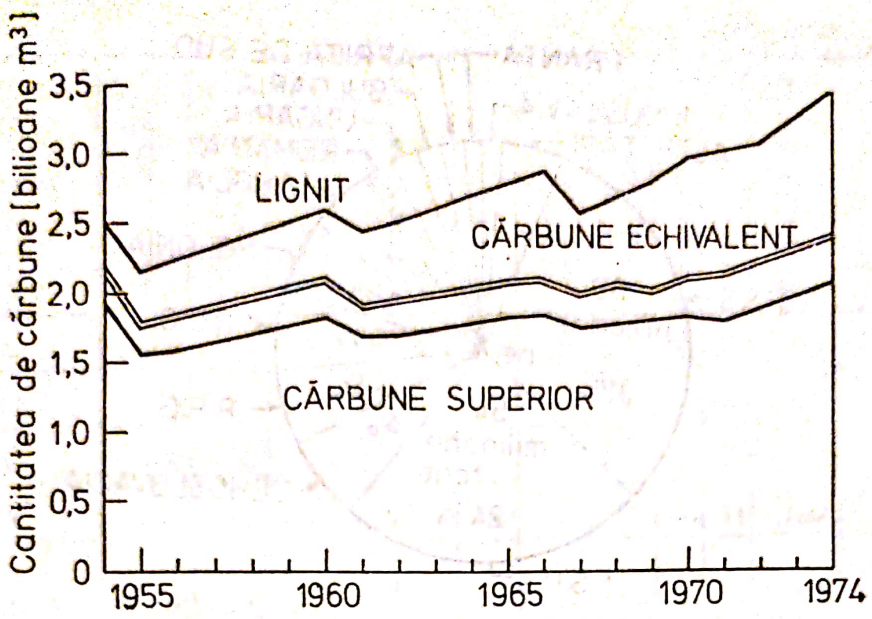


Fig. 1.2

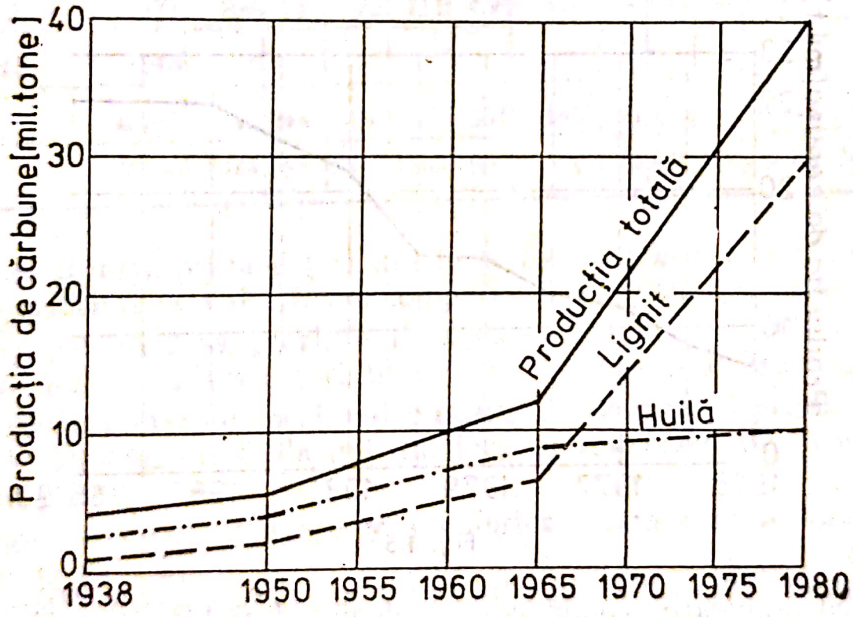


Fig. 1.3

Pe plan mondial la nivelul anului 1975 a rezultat o cantitate de cenuşă de circa 223 milioane tone repartizată pe ţări conform fig. 1.4.

În concordanţă cu dezvoltarea termoenergeticii între anii 1975—1985 şi cu prevederile cincinalului actual, dinamica cantităţilor de cenuşă în România este redată de fig. 1.5.

Se observă o creştere semnificativă de la 15 milioane tone în anul 1980 la 23 milioane tone în anul 1981 a cantităţii de cenuşă care datorită volumului şi multiplelor posibilităţi de utilizare, reprezintă cel mai important deşeu

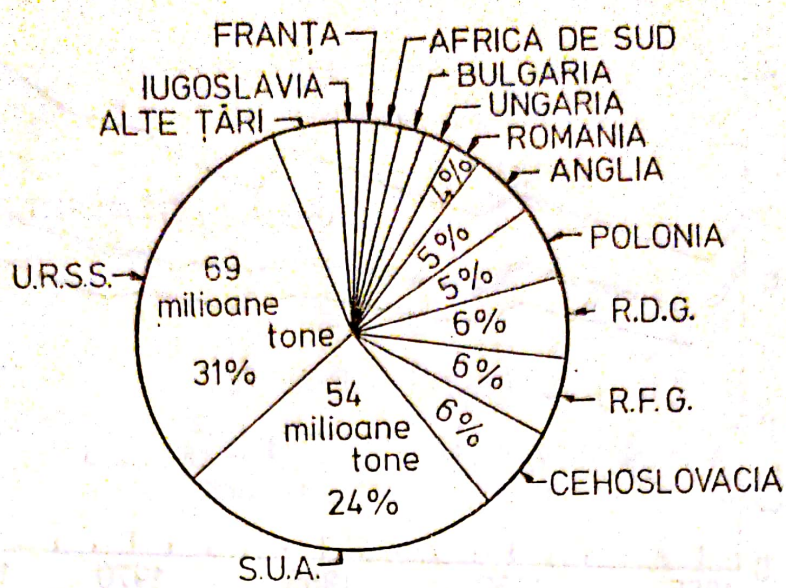


Fig. 1.4

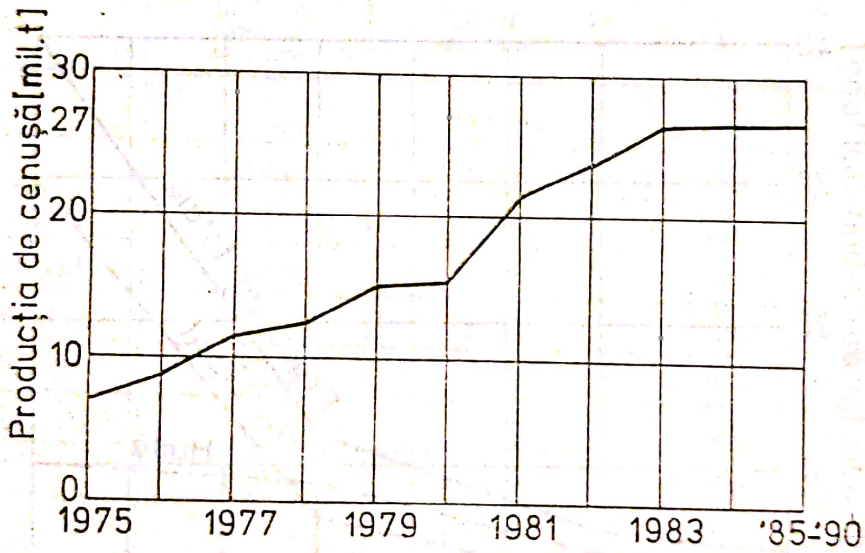


Fig. 1.5

industrial cu implicații economice și ecologice deosebite a cărui valorificare constituie o preocupare majoră fiind impusă de o serie de factori ca:

— limitarea resurselor naturale de minerale utile;
— penuria de energie;
— protecția mediului ambiant;
— găsirea de noi surse de materii prime secundare susceptibil de a fi utilizate eficient după tehnologiile clasice, respectiv noi procedee.

Importanța urgentă și complexitatea problemei utilizarea cenușilor a constituit obiectul mai multor simpozioane internaționale [1.6, 1.7, 1.8; 1.9] și naționale [1.10; 1.11] care a adus o contribuție esențială sub aspect fundamental în stabilirea domeniilor de valorificare. În acest context România

Tabelul 1.2

TARA 1971	Producţia mii tone	Fabricarea cimentului		Drumuri	Beton celular	Betoane compacte			Agregate uşoare	Cărămizi	Material de umplutură	Diverse	Total utilizări	(%) utilizări
		Adaos la măcinare	Materie primă			Blocuri	Beton prefabricat	Baraje diguri						
ANGLIA	10370	126	29	3183	476	736	11	3	244	28	198	—	5325	51
AUSTRIA	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BELGIA	634	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FRANŢA	4185	681	246	1497	—	96	—	—	—	11	136	58	2725	65
R.F. GERMANIA	6500	250	50	310	—	—	—	—	—	—	1885	650	3145	47
ITALIA	210	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
POLONIA	4971	165	12	22	711	458	315	—	—	—	—	19	1702	34
ROMANIA	1040	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	6	1
S.U.A.	42781	17	248	350	—	304	185	71	193	—	4342	2896	8606	20
TOTAL	70694	1244	585	5362	1183	1596	511	74	442	112	6879	3641	21629	30

se situează printre primele ţări din lume care a adoptat la nivel de stat un Program prioritar de valorificare complexă şi integrală a cenuşilor şi oxizilor.

În tabelul 1.2 se prezintă după datele C.E.E. din 1974 cantităţile de cenuşă utilizate în diverse ţări în funcţie de domeniile principale.

În concordanţă cu specificul cenuşilor şi de materii prime şi materiale, cercetările tehnologice de la noi din ţară au fost orientate în direcţia utilizării cenuşilor:

— obţinerea de produse şi prefabricate fără ciment după tehnologii originale [1.2; 1.5];

— utilizarea cenuşilor, în domeniul activităţii cimenturilor şi a introducerii directe la fabricarea betonului;

— obţinerea de agregate de tip granulit;

— fabricarea vitrogresiei, a şamotei;

— obţinerea de alumină şi concentrarea în oxizi de fier;

— utilizarea la lucrările speciale hidrotehnice, baraje, diguri, blocuri, plăci pentru irigaţii, construcţii.

Direcţii şi procedee eficiente de valorificare sînt studiate şi aplicate de către Laboratorul pentru noi materiale şi tehnologii a ICB, ce corespund mai multor teme din Programele naţionale şi a căror rezolvare creează României o prioritate în acest domeniu [1.18; 1.19; 1.20; 1.21].

1.2. ARDEREA CĂRBUNILOR. TIPURI DE CENUȘI ÎN FUNCȚIE DE NATURA CĂRBUNILOR

Conținutul și natura oxidică variază în limite largi în funcție de geneza cărbunilor.

Din datele mineralogice obținute prin cercetarea unui mare număr de zăcăminte de cărbuni din diferite zone geografice și de diferite vîrste geologice reiese, cu privire la substanțele minerale asociate cărbunilor, că acestea sînt constituite din circa 95% minerale de natură marnoasă [1.14] (tabelul 1.3)

Marnele reprezintă minerale de tipul alumino-silicaților hidratați ca: mică potasică, hidromice cu grade variabile de hidratare, minerale argiloase de tip illitic, caolinitic, montmorillonitic, care sînt cimentate cu carbonați în special de calciu în asociere cu substanțe organice.

Ca minerale subordonate surselor de cărbuni există o gamă mare ca: sulfuri de fier [FeS_2-pirită și morcasită], carbonați de tip ancheritic [$Ca(MgFe)(CO_3)_2$], [$Ca(MgMn)(CO_3)_2$], dolomitul [$CaMg(CO_3)_2$], sideritul [$FeCO_3$] și calcitul [$CaCO_3$], precum și halogenuri în special de potasiu [KCl-silvina] și de sodiu [NaCl-halitul].

Alte minerale asociate cărbunilor sînt: cuarțul [SiO_2], feldspații [$(NaK)(AlSi_3O_\tau)$-$Ca(Al_2Si_2O_\tau)$], granații [$A_2B_2(SiO\ )_3$] în care A = Mg,Fe^2, Mn^2, Ca iar B = Al, Fe^3, Mn^3, biotitul [$K(Mg, Fe)_3(Si_3AlO_{10})(OH, F)_2$], piroxenii [$AB(Si_2O\ )$] în care A = Ca, Na, Si iar B = Mg, Fe, Al, diaspore [AlOO [AlOOH], lepidocrocitul [FeOOH], magnetitul [$Fe_3O\ $], distenul [$Al_2(SiO\ )O$], topozul [$Al_2(SiO\ )(FOH)_2$], turmalina [$(NaCa)(MgAl)(B_3Al_3Si\ )(O,OH)_{30}$] hematitul [$Fe_2O_3$] diferiți sulfați [SO] etc. Sistematizarea acestora pe entenul apartenenței la diverse grupe de minerale este dată în tabelul 1.3[1.22].

În afară de compușii minerali necărbunoși menționați mai înainte, în cărbuni se mai găsesc o serie de elemente în cantități foarte mici considerent pentru care sînt denumite „elemente de urmă" [1.13; 1.15].

Dintre acestea cele mai frecvent întîlnite în masa cărbunoasă sînt: germaniu, vanadiu, stronțiu, bariu, scandiu, cobalt, beriliu, staniu, bariu, zinc, bismut, mangan, nichel, cupru, argint, crom, molibden, arsen, bor, uraniu, toriu, galiu, ytriu și lantoxidele. O tratare sistematică a elementelor inclusiv a celor de „urmă" prezente în cărbuni a făcut-o Harveg și colab, în [1.23], (tabelele 1.4 a, b, c.)

Se presupune că în cea mai mare parte aceste elemente se găsesc în masa cărbunoasă sub formă de complecși organometalici.

Mineralele necărbunoase și elementele apărute în zăcămintele de cărbuni au ca origine două surse:

— o sursă de origine internă; compușii au fost legați chimic de substanțele care au generat cărbunii și reprezintă acele săruri conținute inițial în plante și care în timpul procesului de carbonizare s-au transformat în compuși organometalici sau în minerale de sine stătătoare;

— o sursă în care minerale necărbunoase au apărut sub forma de aport și impurități în masa cărbunoasă în timpul sau ulterior procesului de carbonizare.

Tabelul 1.3

Carbonaţi	— ancherit, $Ca(Mg, Fe^{2+}, Mn)(CO_3)_2$
	— calcit (trigonal) $CaCO_3$
	— aragonit (ortorombic), $CaCO_3$
	— magnezit, $MgCO_3$
	— rhodocrozit, $MnCO_3$
	— siderit, $FeCO_3$
	— dolomit, $CaMg(CO_3)_2$
	— stronţianit, $SrCO_3$
	— whiterit, $BaCO_3$
Minerale argiloase	— grup caolinic, $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$
	— illit, $K_{1-1,5}Al_4(Si_{7-6,5}Al_{1-1,5}O_{20})(OH)_4$
	— grup montmorillonitic
	$\left(\frac{1}{2}Ca, Na\right)_{0,7}(Al, Mg, Fe)_4((Si, Al)_8O_{20})(OH)_4 \cdot nH_2O$
Grup feldspatic	— feldspaţi alcalini, $(K, Na) \cdot (AlSi_3O_8)$
	— plagioclazi, $Na(AlSi_3O_8) - Ca(Al_2Si_2O_8)$
Minerale silicioase	— cuarţ (trigonal), SiO_2
Clorit	— $(Mg, Al, Fe)_{12}((Si, Al)_8O_{20})(OH)_{16}$
Serpentin	— $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$
Sulfaţi	— ghips, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
	— anhidrit, $CaSO_4$
	— hemihidrant, $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (bassanit)
	— barită, $BaSO_4$
Sulfiţi	— pirită (cubic), FeS_2
	— marcasit (ortorombic), FeS_2
	— pirotit, $Fe_{1-x}S$
	— calcopirit, $CaFeS_2$
	— sphalerit, ZnS
Rutil	— TiO_2

Tabelul 1.4 a

TOATE VALORILE SINT EXPRIMATE IN PROCENTE

Be 100											B 100	C ND	N ND	O ND
Mg 100											Al 100	Si 100	P 100	S 100
Ca 100	Sc 100	Ti 100	V 100	Cr 100	Mn 100	Fe 100	Co 100	Ni 100	Cu 100	Zn 100	Ga 100	Ge 100	As 100	Se 100
Sr 100	Y 100	Zr 100	Nb 100	Mo 100	Tc ND	Ru 0	Rh 0	Pd 0	Ag 92	Cd 92	In Standard	Sn 100	Sb 92	Te 85
Ba 100	La 100	Hf 46	Ta 62	W 69	Re 0	Os 0	Ir 0	Pt 0	Au 0	Hg 38	Tl 31	Pb 100	Bi 31	Po ND
Ra ND	Ac ND	Ce 100	Pr 100	Nd 100	Pm ND	Sm 100	Eu 100	Gd 85	Tb 85	Dy 85	Ho 77	Er 77	Tm 0	Yb 62
		Th 92	Pu ND	U 92										

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.4 b

TOATE VALORILE SINT EXPRIMATE IN ppm, RESPECTIV gr./TONA

Be 0.4-3											B 1-230	C ND	N ND	O ND
Mg 500-3500											Al 3000-23.000	Si 5000-41.000	P 6-310	S 700-10 000
Ca 800-6100	Sc 3-30	Ti 200-1800	V 2-77	Cr 26-400	Mn 5-240	Fe 1400-12.000	Co 1-90	Ni 3-60	Cu 3-180	Zn 3-80	Ga 0.03-10	Ge 0.03-1	As 1-10	Se 0.04-0.3
Sr 17-1000	Y 3-25	Zr 28-300	Nb 5-41	Mo 1-5	Tc ND	Ru <0.1	Rh <0.1	Pd <0.1	Ag <0.01-3	Cd <0.01-0.7	In Standard	Sn 1-47	Sb <0.1-2	Te <0.1-0.4
Ba 20-1600	La 0.3-29	Hf <0.3-4	Ta <0.1-8	W <0.1-0.4	Re <0.2	Os <0.2	Ir <0.2	Pt <0.3	Au <0.1	Hg <0.3-0.5	Tl <0.1-0.4	Pb 1-36	Bi <0.1-0.2	Po ND
Ra ND	Ac ND	Ce 1-30	Pr 1-8	Nd 4-36	Pm ND	Sm 1-6	Eu <0.1-0.4	Gd <0.1-3	Tb <0.1-2	Dy <0.1-5	Ho <0.1-0.4	Er <0.1	Tm <0.1	Yb <0.1-0.5
		Th <0.1-5	Pu ND	U <0.1-1										

tabelul 1.4 c

Elementul	Început ardere	Cărbune	Sfîrşit ardere	Ciclon primar	Ciclon secundar	Gazul de fum
As		5	3,5	24	—	—
Ba	—	b	—	350	860	—
Be	0,8	0,7	0,8	2,6	6,0	—
Br	6	13	—	—	3	—
Ce	—	b	—	19	13	—
Co	—	18	—	11	19	—
Cr	—	100	12	180	300	—
Dy	—	0,2	—	1,8	2,3	—
F	100	25	—	20	10	8,1
Fe	240	1×10	$5,5\times10^3$	$5,9\times10$	$3,6\times10$	—
Ga	110	—	—	—	—	—
Hf	1,7	—	97	2,9	6	—
Hg	0,005	0,15	0,005	0,46	0,46	—
K	—	580	660	$3,7\times10^3$	5×10	—
La	—	4,2	3,7	31	52	—
Mn	b	26	39	110	140	0,32
Na	$1,7\times10^3$	690	$1,3\times10^3$	$4,1\times10^3$	$7,2\times10^3$	b
Pb	1,1	29	51	95	260	—
Sb	—	0,3	0,7	3	6,2	—
Sc	0,3	1,7	1,8	9	19	—
Sm	—	0,8	0,1	b	—	—
Yb	—	—	5,2	4	7,5	—
Zn	b	—	—	—	—	—
Zr	—	—	340	—	—	—

a) Toate valorile sînt exprimate în ppm respectiv g/tonă
b) doar identificate.

Substanţele de natură minerală, care generează cea mai mare cantitate de cenuşă, s-au format în masa cărbunoasă în mod divers:

— particulele fine de substanţe argiloase şi de cuarţ au fost aduse de vînt, ape etc., în perioada de acumulare a materialului vegetal ce formează zăcămintele de turbă;

— intercalaţiile lentiloforme de substanţe argiloase în straturile de cărbune au fost depuse prin sedimentare în timpul acumulării substanţei vegetale sau în timpul carbonizării;

— fragmente de roci şi formaţiuni minerale apărute în zonele fisurate ale straturilor de cărbuni avînd o origine secundară şi reprezintă mineralizarea fisurilor şi diaclozelor de cărbuni de către apele de infiltraţie pe timp îndelungat;

— adaosuri întîmplătoare de fragmente de roci adiacente cărbunilor, provenite în masa acestora pe timpul exploatării zăcămintelor.

Mineralele menţionate care generează cenuşa variază în funcţie de zăcămînt preponderent cantitativ decît calitativ.

Conţinutul în cenuşă este uneori inferior conţinutului în cărbune datorită fenomenelor de levigare-carbonatare care diminuează normele solubile

etc. Conținutul în cenușă poate crește procentual în masa cărbunilor, pe măsura maturizării acestora în timp geologic, chiar fără aport străin de substanțe minerale.

Este cunoscut faptul că în timpul carbonizării, hidrogenul și oxigenul se degajă sub formă de combinații fluide. În acest mod volumul cărbunilor se micșorează dar compușii minerali care generează cenușa cresc procentual în masa cărbunilor. Astfel se explică faptul că antraciții au uneori un conținut în cenușă mai ridicat decît huilele specifice aceleiași vîrste geologice.

Datorită proceselor care au loc în structura cărbunilor la ardere, compoziția chimico-mineralogică a cărbunilor diferă de cea a cenușilor [1.25]. Transformările fizico-chimice și mineralogice pot fi cercetate prin derivatografie [1.17; 1.24] difractometrie și alte metode fizico-chimice moderne [1.12], așa după cum s-a evidențiat pe larg în cercetările noastre.

Prin încălzire, în prima etapă se elimină faza adsorbită între 100—200°C, ceea ce reflectă caracterul microporos de dimensiuni variabile. Pierderea apei se face cu micșorare de volum care la valori limită poate genera fisuri și goluri în structura cenușii.

Întrucît cărbunii sînt compuși naturali alcătuiți din substanțe organice și minerale, ridică probleme speciale la analizarea prin metode termice diferențiale (derivatografie.) Dificultățile sînt determinate de unele interferențe produse de oxidarea substanțelor organice cu transformările structurale și de compoziție ale substanțelor minerale.

În multe situații, pentru diminuarea acestor interferențe, se recurge la pregătirea specială a probelor [1.17].

În fig. 1.6 (curbele a) se prezintă analizele termodiferențiale și gravimetrice (DTA, DTG, TG) pe o probă de cărbune a cărui pregătire nu a fost corespunzătoare, fapt ce se reflectă asupra fenomenelor termice mai puțin concludente. În general, se constată un efect endoterm între 50 și 200°C, determinat de eliminarea apei fizice și apei adsorbite în micropori. Între 250 și 450°C se desfășoară procesul de ardere a substanțelor combustibile. După 450°C urmează o suită de efecte termice mascate în parte de efectul exoterm rezultat la oxidarea substanțelor organice. O dovadă în acest sens o constituie absența efectului exoterm de reorganizare structurală a caolinitului între 950 și 970°C.

În același grafic, (fig. 1.6) curbele *b* ale DTA, DTG și TG obținute pe cărbuni prelucrați cu cloroform efectele apar mult mai clare, creind șansa unei interpretări mai adecvate.

În fig. 1.7 se prezintă analizele termodiferențiale pe probe de cărbuni arse într-un mediu închis. Se observă un efect endoterm la 150°C determinat de apa adsorbită în porii capilari, un efect exoterm la 550°C care pune în evidență substanțele combustibile. Pierderea totală de masă pentru proba *a* este de 22,4% iar reziduul de 77,6% constituie partea cocsificabilă a probei cumulată cu cenușa. După opinia noastră expusă în [1.17 și 1.24] analizele termice diferențiale permit să se determine umiditatea cărbunilor, conținutul în părți volatile, în substanțe solide combustibile și cantitatea de cenușă rezultată din ardere.

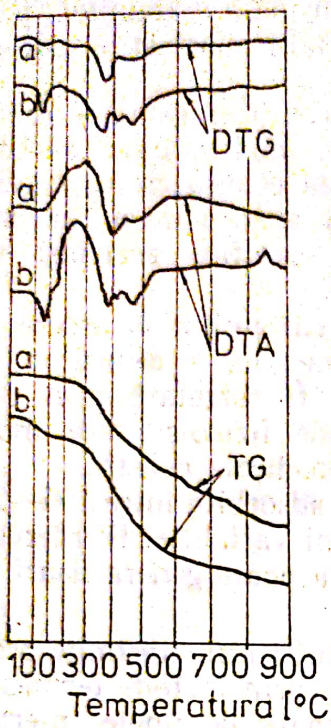


Fig. 1.6

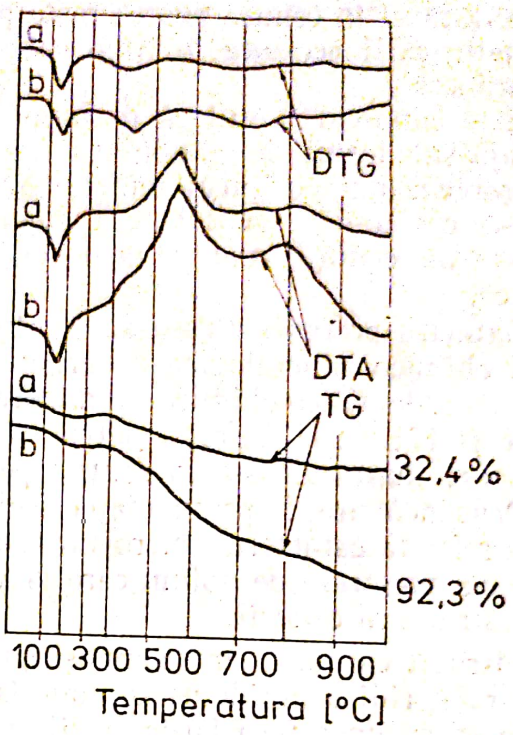


Fig. 1.7

În alternativa încălzirii într-un mediu închis se poate determina conținutul de cărbune cocsificabil. Aceste noi aspecte sînt deosebit de importante pentru valorificarea superioară energetică a cărbunilor.

În fig. 1.8 se prezintă analiza termodiferențială pe o probă de șist bituminos. Și în acest caz se constată pierderea apei între 100 și 200°C (picul 130°C) din mineralele argiloase. La 375°C se produc reacțiile de combustie iar la 570°C, are loc pierderea grupării oxidrilice OH.

La 925°C se produc modificări structurale determinate de transformarea metacaolinitului în mulit și silice. Pentru a stabili o corelație mai directă

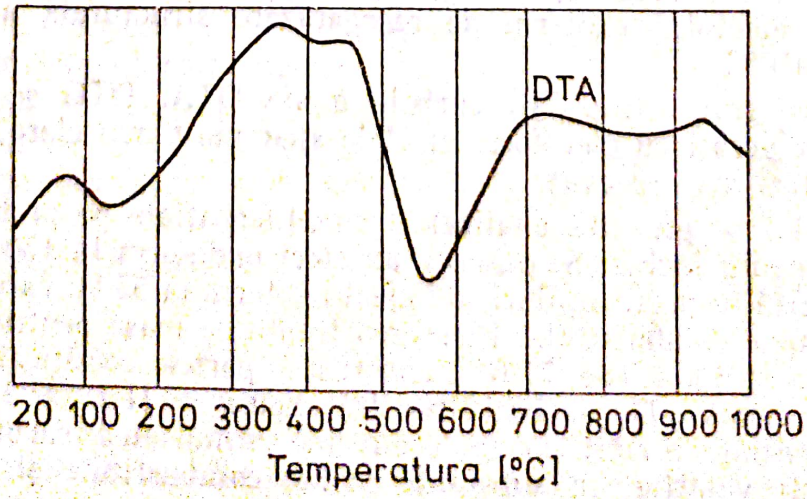
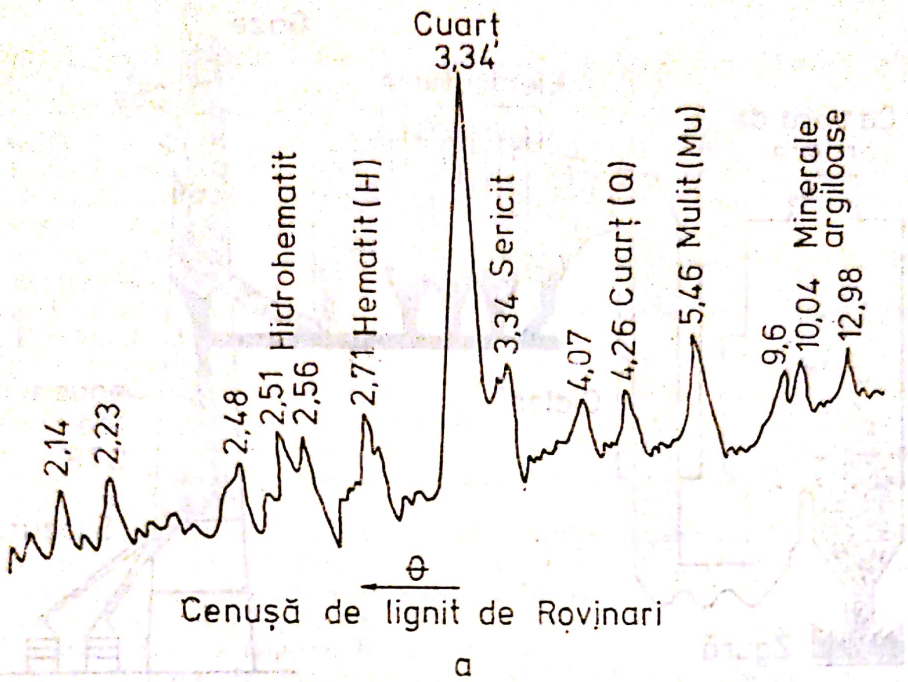
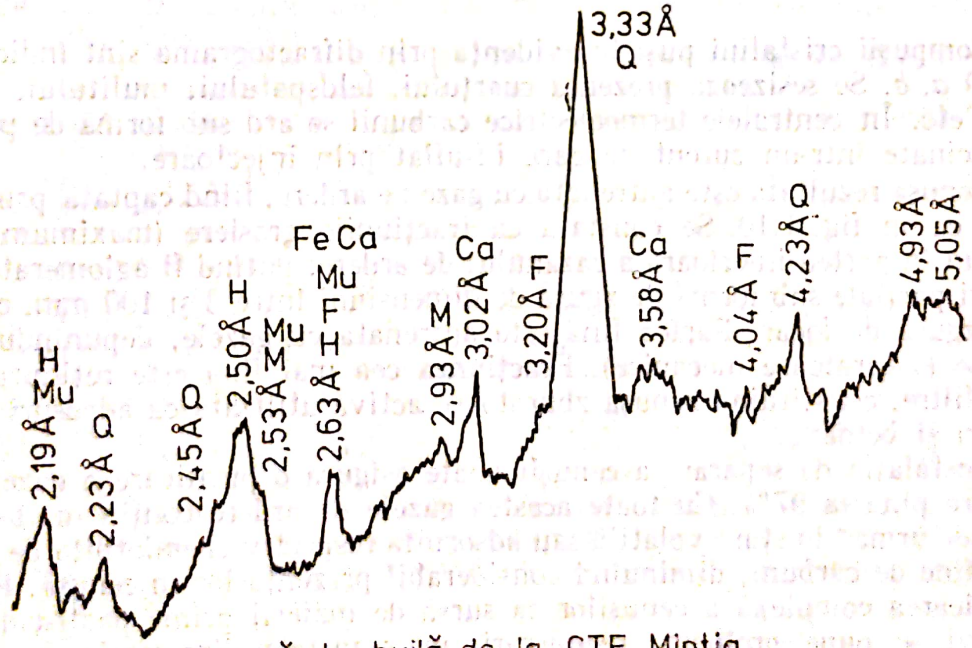


Fig. 1.8



a



b

Fig. 1.9

între calitatea cărbunilor şi caracteristicile cenuşilor în fig. 1.9 *b* se prezintă analizele termice (DTA, DTG şi TG) stabilite de noi în [1.24, 1.25] de unde se pot trage concluzi importante pentru valorificarea superioară a combustibililor solizi şi cenuşilor.

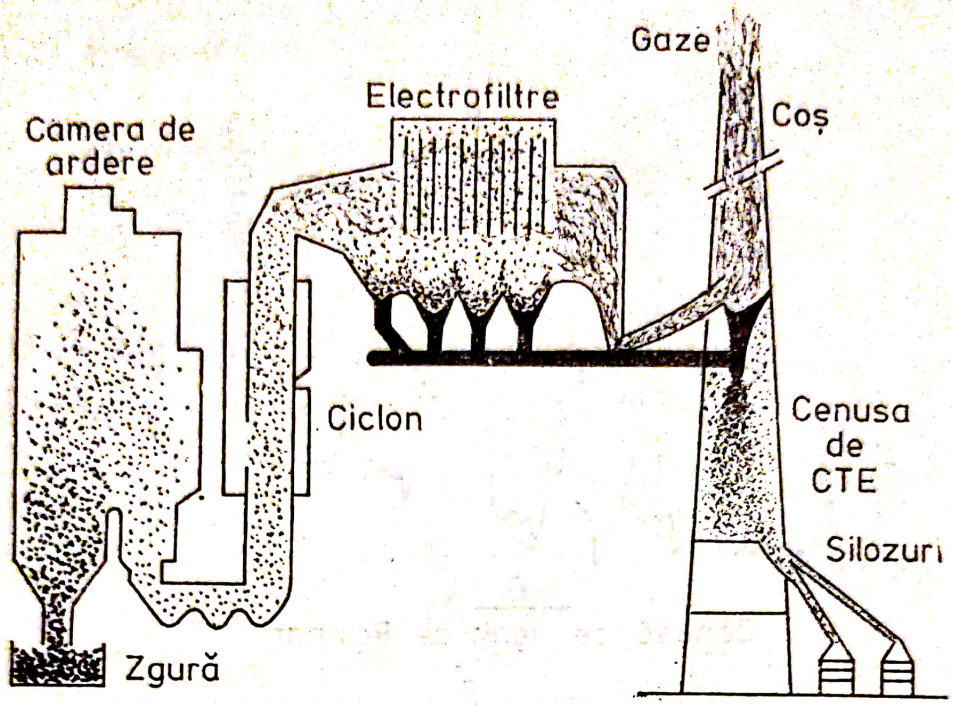


Fig. 1.10

Compușii cristalini puși în evidență prin difractograma sînt indicați în fig. 1.9 *a*, *b*. Se sesizează prezența cuarțului, feldspatului, mulitului, hematitului etc. În centralele termoelectrice cărbunii se ard sub formă de pulberi fin măcinate într-un curent de gaze insuflat prin injectoare.

Cenușa rezultată este antrenată cu gaze de ardere, fiind captată printr-un sistem ca în fig. 1.10. Se constată că fracțiunile grosiere (maximum 20%) se depun în partea inferioară a cazanului de ardere, putînd fi aglomerate prin topituri parțiale sub formă de zgură de dimensiuni între 3 și 100 mm, constituind zgura de focar. Partea fină este antrenată cu gazele, depunîndu-se în cicloane (separatoare mecanice). Fracțiunea cea mai fină este reținută prin electrofiltre, constituind cenușa zburătoare activă utilizată ca adaosuri în cimenturi și betoane.

Instalația de separare a cenușii poate asigura o purificare a gazelor de evacuare pînă la 97%. Cu toate acestea gazele de ardere conțin multe „elemente de urmă" în stare volatilă sau adsorbită respectiv chemiorbită de particolele fine de cărbuni, diminuînd considerabil prezența lor în cenușă. Pentru valorificarea complexă a cenușilor ca sursă de materii prime pentru diverse industrii se pune problema recuperării unor metale din gazele de ardere (vanadiu etc). O concepție nouă urmată de un procedeu eficient referitor la aceste probleme se descrie de noi în [1.20] valorificînd cărbune energetic în prima fază, apoi partea minerală se va folosi ca surse de metale iar produsele silicioase rezultate se pot utiliza la obținerea de produse din beton fără ciment conform procedeului nostru descris la 9§2.

Avînd în vedere zăcămintele de cărbuni, centralele termoelectrice din țara noastră au fost amplasate în vecinătatea acestora: Comănești, Doicești, Paroșeni, Șalnița, Rovinari, Turceni, Mintia, Oradea, Anina.

BIBLIOGRAFIE

1.1. Markon, G. Fourth International Ash Utilization Symposium, St. Louis, 1976.
1.2. Voina, N. I. Brevet de invenţii, OSIM, nr. 71654/1972.
1.3. Voina, N. I. Deutsches Patentant Bund. Rep. Deutsch, nr. 2336404.
1.4. Voina, N. I. Rep. Francaise, Brevet de Invention, nr. 73257.
1.5. Voina, N. I., Robu, I., Balica, V. *Procedeu şi compoziţii pentru obţinerea de produse şi prefabricate fără ciment din cenuşă cu adaosuri hidraulice activate convergent*. Brev. OSIM, nr. 101647/1980.
1.6. * * * Economic Comision for Europe — Symposium on the use of Ash, in production of concrete, Ankara, 1980.
1.7. * * * Ash Utilization, proceedings: Third International Ash Utilization Symposium, Pittsburgh, 1973.
1.8. * * * Fourth International Ash Utilization Symposium, St. Louis, 1976.
1.9. * * * First International Ash Marketing Conferince London, 1979.
1.10. * * * Conferinţă naţională de valorificare a cenuşilor. Deva, 1973.
1.11. Voina, N. I. *Probleme actuale şi de perspectivă ale utilizării cenuşilor şi a altor subproduse industriale similare în economia naţională*. Sesiunea de comunicări ştiinţifice, ICB, 1979.
1.12. Karr, C. Jr. *Analitical Methods for coal products*. Academic Press, S.U.A., 1978.
1.13. Barca, F., Constantinescu, I., Neamţu, U., Popa, M. I Conferinţă Naţională de valorificare a cenuşilor, Deva, 1973.
1.14. Răileanu, G., Grigoraş, N., Oncescu, N., *Geologia zăcămintelor de cărbuni*. Editura tehnică, Bucureşti, 1963.
1.15. O'Neal, J., Long, Jr. Fourth International Ash Utilization Symposium, St. Louis, 1976.
1.16. Tudor, N. D. Lucrările Conferinţei de Chimie şi Tehnologie a Silicaţilor şi Compuşilor Oxidici, 1976.
1.17. Voina, N. I., Tudor, N. D. Analytical Methods for Coal and Coal Products, vol. II, Chapter 37, Academic Press, New York, 1978.
1.18. Voina, N. I., Balica, V., Robu, I. *Utilizarea supelor neconvenţionale la întărirea betoanelor din cenuşi*, Referat ICB, 1980.
1.19. Voina, N. I., ş.a. *Procedeu de labilizare a structurilor alumino-silicoase pentru extragerea unor oxizi metalici din cenuşi*. Propunere de invenţie OSIM 1980.
1.20. Voina, N. I., ş.a. *Procedeu de ardere a cărbunilor inferiori în stare umedă cu recuperare de căldură şi oxizi metalici*. Propunere de invenţie OSIM 1980.
1.21. Voina, N. I., ş.a. *Procedee şi mijloace de obţinere a unor materiale compozite înlocuitoare de aliaje şi alte produse*, Propunere de invenţie OSIM 1980.
1.22. Jenkins, G. R., Walker, P. L. Jr. *Analyiss of Mineral Matter in Coal*; *Analytycal Methods for Coal and Coal Products*, vol. II, Chap. 26, Academic Press New York, 1978.
1.23. Harvey, I. et. al. *Sampling and Analysis of Emissions from Analysis of Emis on from FBC-Processes*; *Analytical Methods for Coal and Coal Products*, vol. II, Chap. 35, Academic Press, New York, 1978.
1.24. Voina N. I., Popescu M. The corelation beetwen coal and ashes by DTA and DTG. Atlanta — Georgia Symosium, 1981.
1.25. Voina N.I., ş.a Aplicarea derinatopagrafiei la studiul transformărilor cărbunilor şi cenuşilor — Referat ICB, 1980.

2

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ŞI MECANICE ALE CENUŞILOR DE LA CTE

Cunoaşterea caracteristicilor cenuşilor de la CTE este importantă pentru stabilirea domeniilor de utilizare complexă şi eficientă a lor în diverse domenii. Este cunoscută interdependenţa dintre compoziţia chimico-mineralogică, proprietăţile fizice şi activitatea hidraulică a cenuşilor. După opinia noastră este util şi practic ca pe baza unor date din [2.1] să propunem în fig. 2.1 o schemă de abordare a principalelor caracteristici ale cenuşilor care dau o imagine clară şi completa asupra alternativelor de utilizare.

2.1. PROPRIETĂŢILE FIZICE ŞI MECANICE

Aspect exterior, formă. Cenuşile de la CTE, în funcţie de natura cărbunilor şi condiţiile de ardere, pot avea o nuanţă variabilă între gri deschis pînă la brun. În dependenţă de locul de captare (v. fig.1.10), la arderea căr-

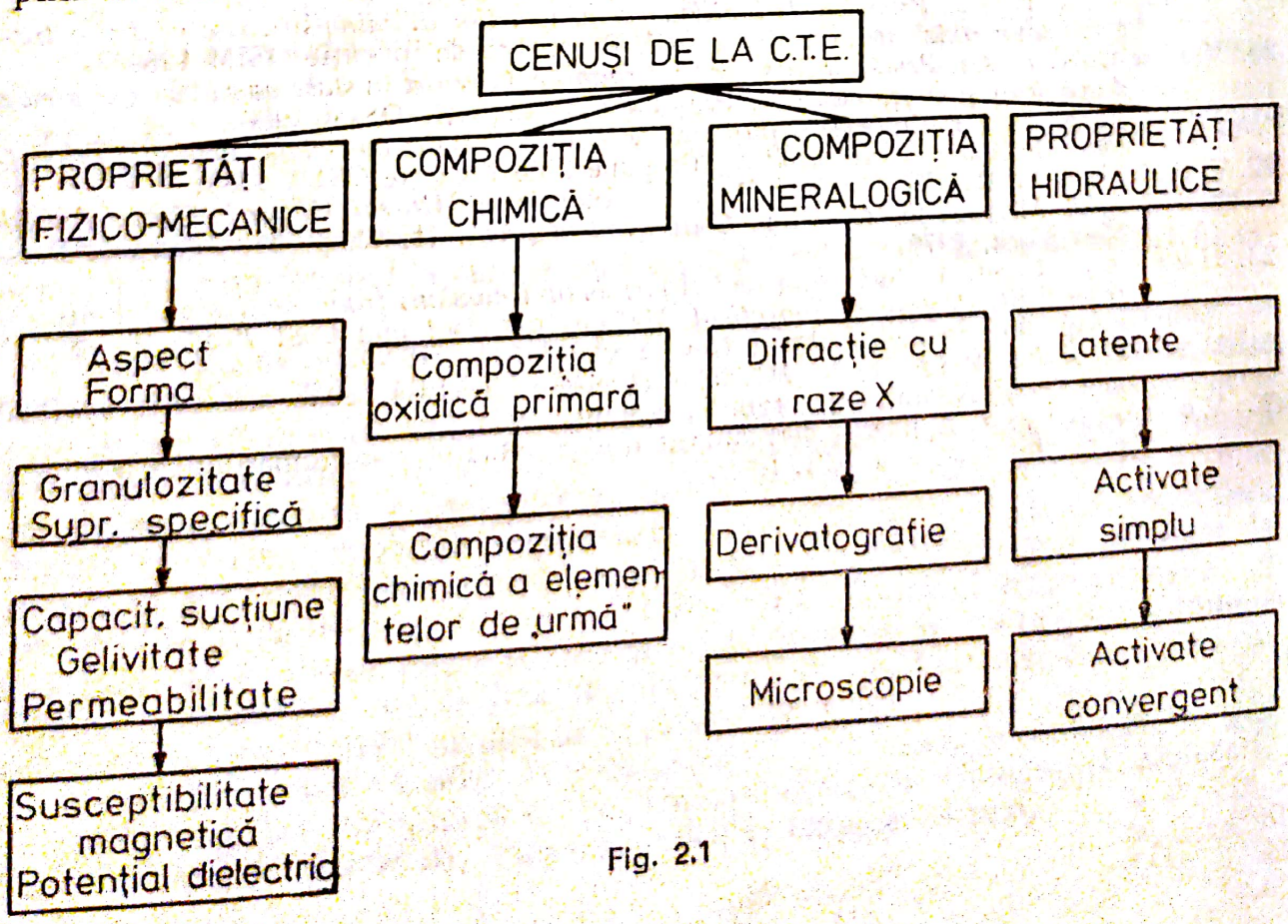
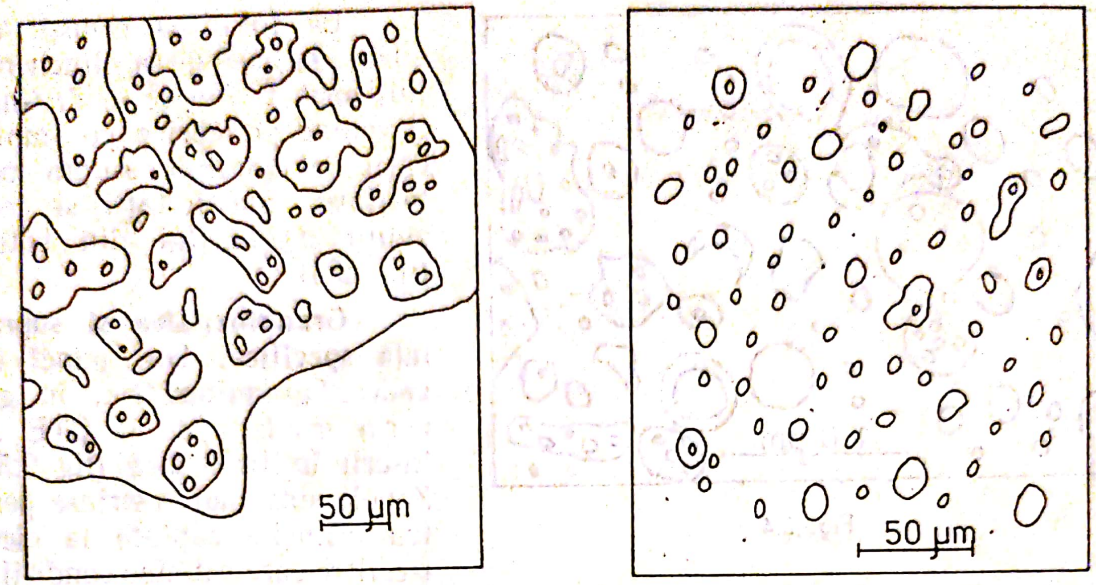


Fig. 2.1



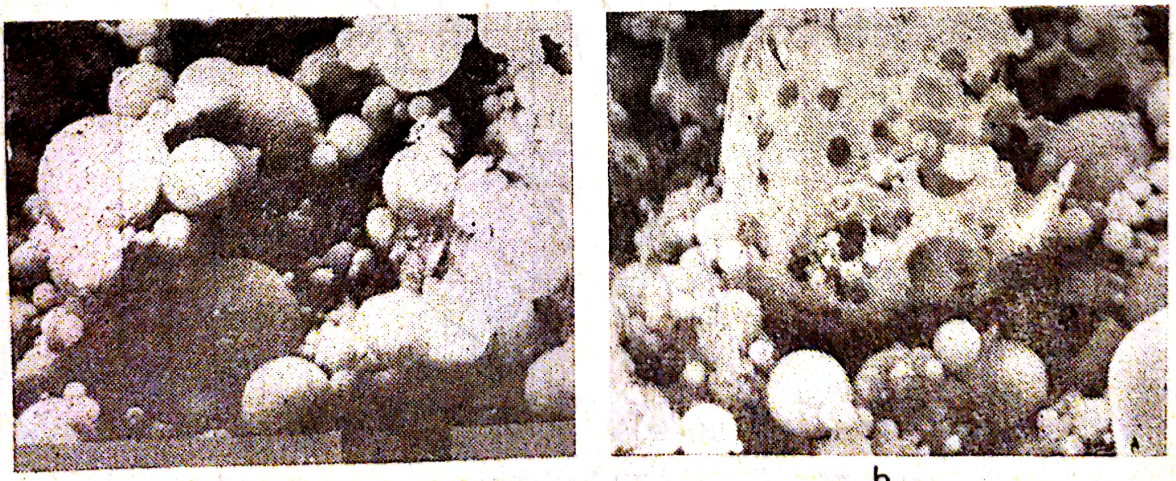
a b

Fig. 2.2

bunilor rezultă zguri (fig. 2.2, *a*), cenuşă grosieră şi fină (fig. 2.2, *b*). Ultimele două tipuri se prezintă sub formă de pulbere cu suprafeţe specifice între 2 000 şi 5 000 cm²/g şi cu o paletă largă a repartiţiilor dimensionale. Aspectul exterior se prezintă ca pulberi compacte la mărimi naturale (fig. 2.2, *b*), ca sfere microporoase la microscopie optică (fig. 2.3, *a*), respectiv ca sfere sticloase compacte sau cavernoase la microscopie electronică (fig. 2.3, *b* şi supracoperta).

Pentru o apreciere reală a formei particulelor trebuie utilizată microscopia electronică, care furnizează date ce pot explica comportarea diferenţiată sub raport fizico-chimic şi hidraulic a cenuşilor aşa după cum se procedează de către CEE Anglia [1.29].

Formele sferice ale particulelor de cenuşă sînt avantajoase, întrucît ameliorează lucrabilitatea mortarelor şi betoanelor din ciment cu adaosuri.



a b

Fig. 2.3

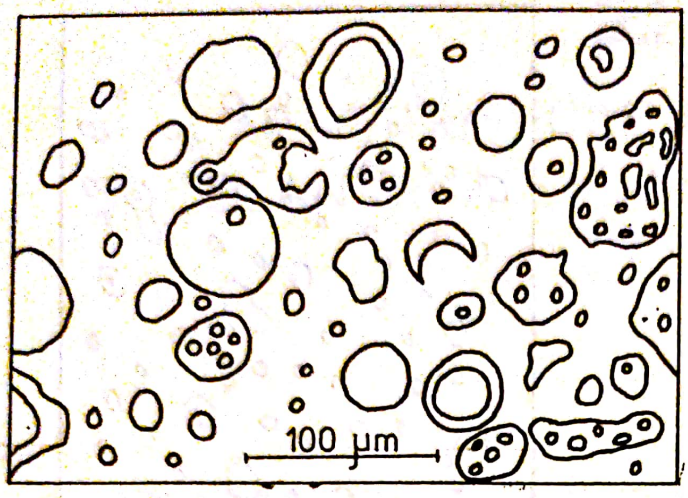


Fig. 2.4

La folosirea cenușii ca adaos, la măcinarea clincherului, formele sferice se disting, devenind poliedrice cu implicații defavorabile asupra mobilității, plasticității și coeziunii mortarului din beton (fig. 2.4).

Granulozitatea și suprafață specifică. Din punct de vedere granulometric, în general cenușile de la CTE se înscriu în limite largi (fig. 2.5). Zonele sînt mai restrînse pentru cenușile captate la electrofiltre care satisfac condițiile pentru utilizarea ca adaosuri, cimenturi și betoane. Pînă în prezent, cenușile semifine și grosiere evacuate în halde nu sînt utilizabile [2.2; 2.3; 2.4.] din cauza activității hidraulice mai reduse și a umidității variabile. Cercetările efectuate în cadrul Laboratorului pentru noi materiale și tehnologii ICB [2.5] au demonstrat că există posibilitatea valorificării potențialului liant a acestor cenuși, utilizînd compoziții și sisteme de întărire brevetate care asigură obținerea de produse prefabricate fără ciment cu eficiență tehnico-economică superioară.

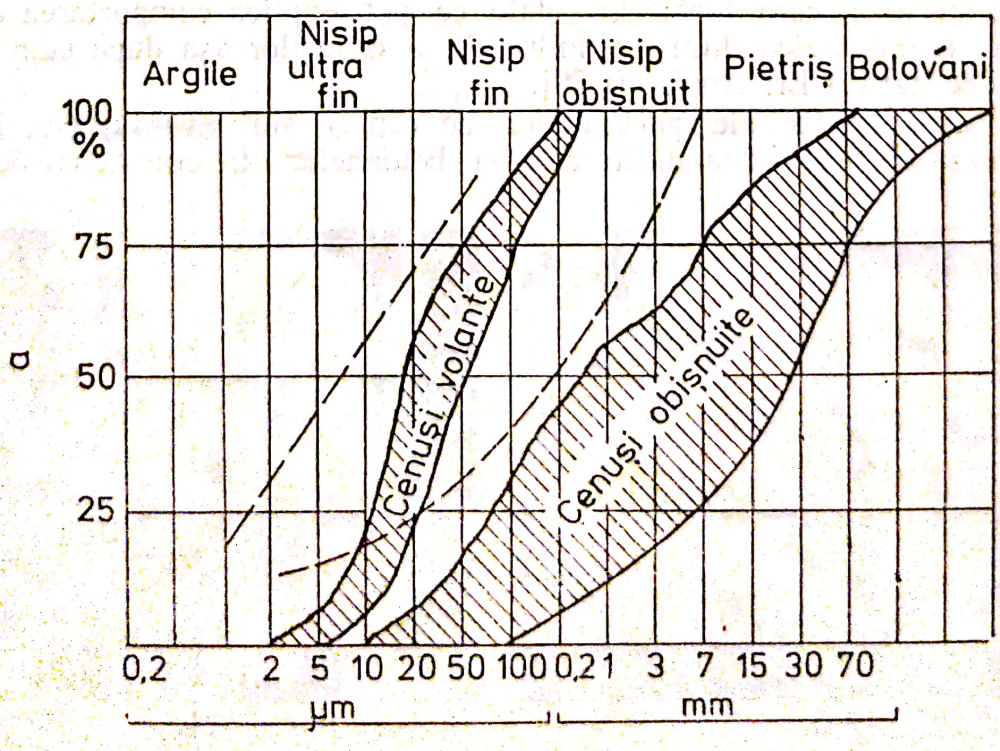
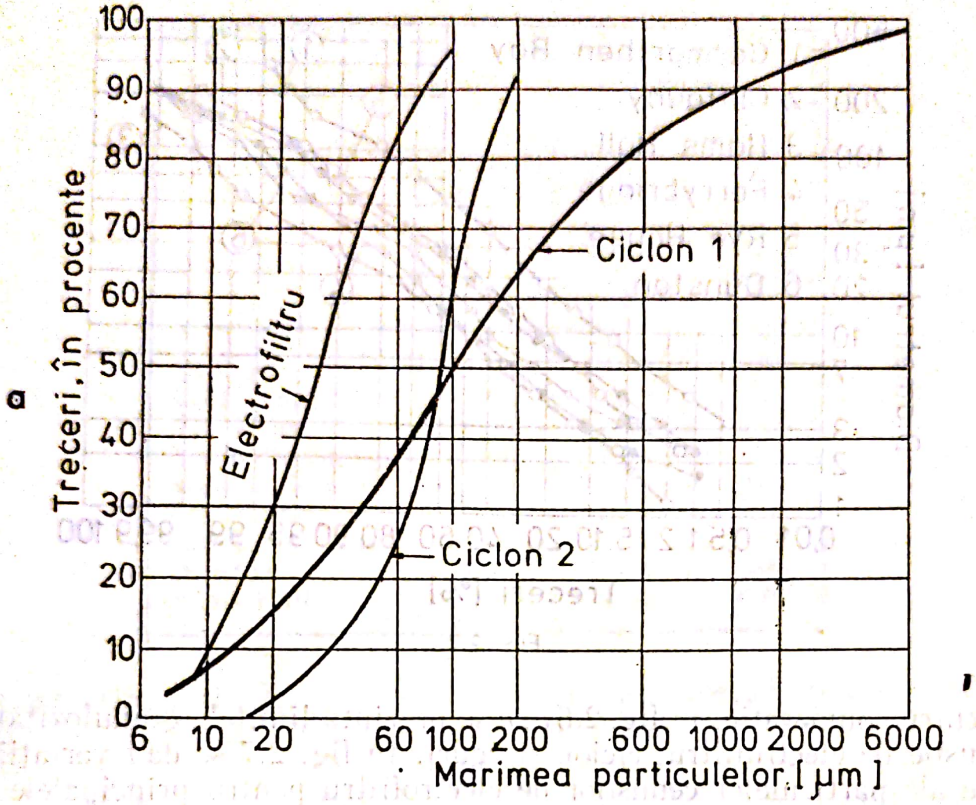


Fig. 2.5


a
Trecere, în procente
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Electrofiltru
Ciclon 1
Ciclon 2
6 10 20 60 100 200 600 1000 2000 6000
Marimea particulelor [μm]

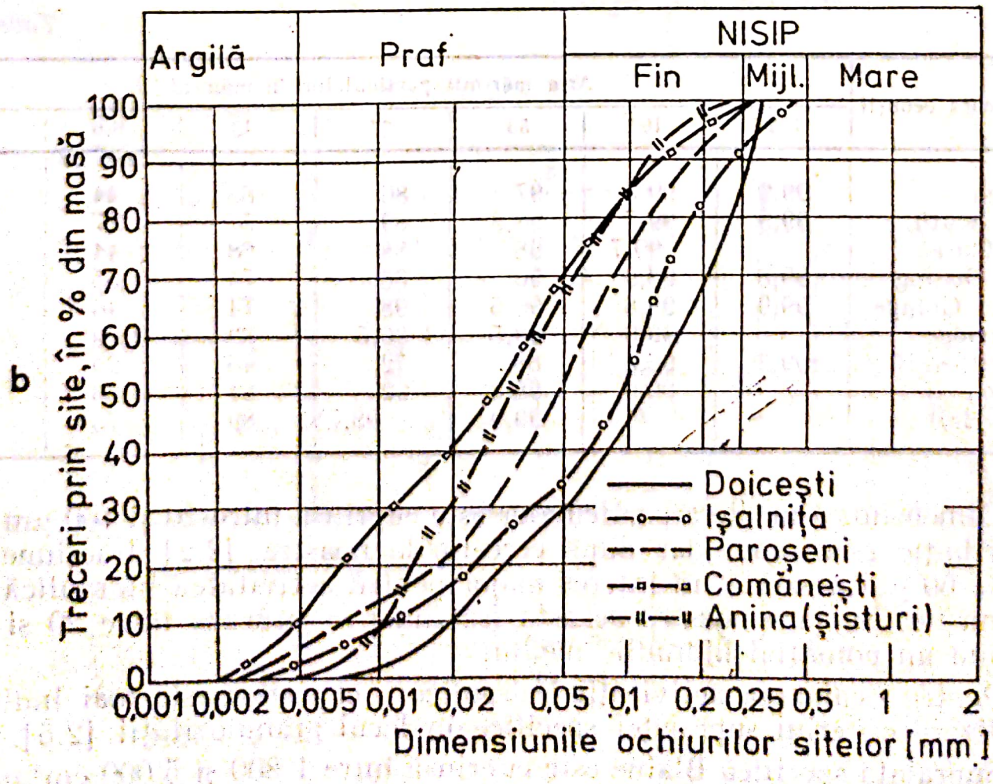

b
Argilă
Praf
NISIP
Fin
Mijl.
Mare
Treceri prin site, în % din masă
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Doicești
Șalnița
Paroșeni
Comănești
Anina (șisturi)
0,001 0,002 0,005 0,01 0,02 0,05 0,1 0,2 0,25 0,5 1 2
Dimensiunile ochiurilor sitelor [mm]

Fig. 2.6

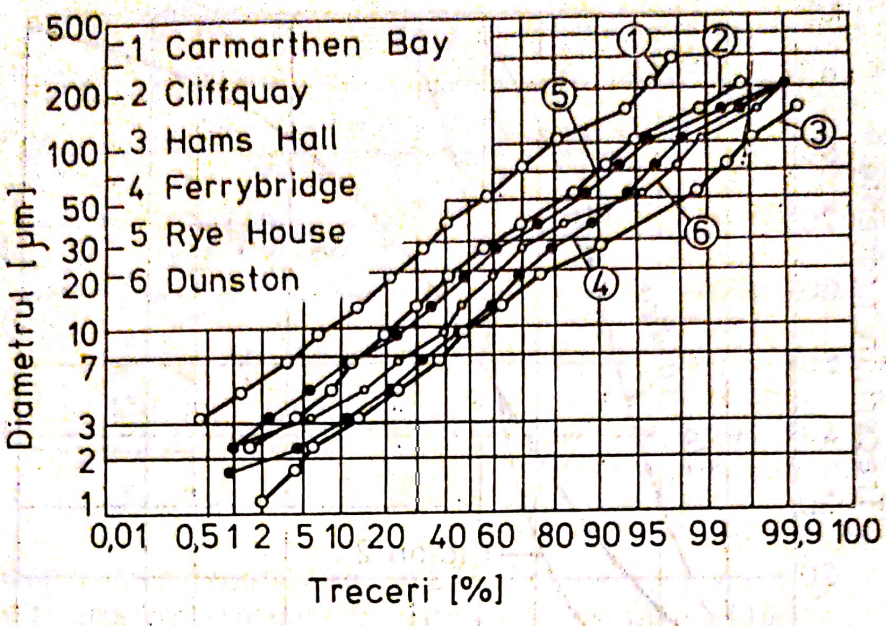


Fig. 2.7

Pentru comparaţie, în fig. 2.6 *a*, *b* se prezintă limitele granulozităţii pentru cenuşile de electrofiltru, ciclon şi zguri. În fig. 2.7 se dau variaţiile procentuale ale particulelor cenuşilor de electrofiltru pentru principalele termocentrale din Anglia, iar în tabelul 2.1 distribuţia suprafeţelor particulelor [2.1].

Tabelul 2.1

Provenienţa cenuşii	Aria mărimii particulelor în microni						
	152	104	53	27	13	6,6	2,3
Cliffquay	99,9	99,5	97	86	68	44	9,3
Stella South	99,9	99,7	98,8	89	57	27	35,
Rye House		99,7	98	88	68	44	6,6
Castle Donington	99,8	98,9	96	86	74	55	8,6
Skelton Grange	99,9	98,8	96,5	98	74	46	5,5
Ferrybridge		99,9	99,5	96,5	89	69	18
Carmarthen Bay	99,3	96,3	88	72	46	20	—
Dunston		99,9	98,8	92	81	56	5,33
Hams Hall			99,9	98,7	89	73	27

Dimensiunea medie a particulelor este cuprinsă între 20 şi 100 μm avînd o distribuţie gaussiană, dar după cercetările noastre [2.2] fracţiunea mai mică de 60 μm prezintă un interes major pentru activitatea hidraulică. Pentru cenuşile din ţara noastră această fracţiune se situează între 20 şi 60%, conferind un potenţial hidraulic mediu.

Pentru evaluarea activităţii hidraulice a cenuşilor este mai indicat să se utilizeze criteriul suprafeţei specifice în locul granulozităţii [2.6].

Suprafaţa specifică Blaine este cuprinsă între 1 800 şi 5 000 cm²/g, fiind corelată cu densitatea conform datelor din fig. 2.7.

Tabelul 2.2

Cenuşă de la CTE	Densitatea g/cm	Suprafaţa specifică, cm /g.	
		Calculate după metoda distribuţiei mărimii particulelor	Metoda permeabilităţii aerului
Cliffquai	2,16	2100	4700
Stella South	2,16	1850	3300
Rye House	2,09	2200	4500
Castle Donington	1,98	2300	3400
Skelton Grange	1,98	2250	3600
Ferrybridge	2,22	3800	5900
Carmarthen Bay	1,90	1200	2500
Dunston	2,24	2900	6800
Hams Hall	2,33	4200	8100

În lucrările [2.1; 2.7], se prezintă mai multe metode pentru determinarea suprafeţei specifice bazate pe permeabilitatea unui curent de aer, prin adsorbţie de azot şi distribuţia mărimii particulelor. Rezultatele obţinute pe aceleaşi tipuri de cenuşi (tabelul 2.2 şi fig.2.8) indică o discrepanţă sensibilă între valorile suprafeţei specifice. După opinia noastră, pentru a avea un criteriu unitar de comparaţie între fineţea cenuşii şi a cimentului, considerăm

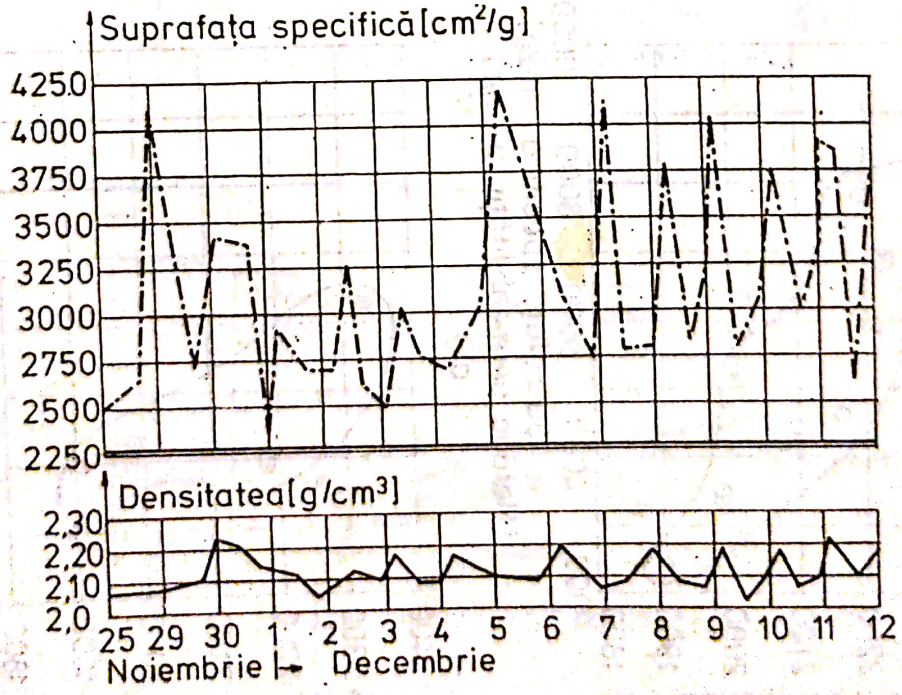
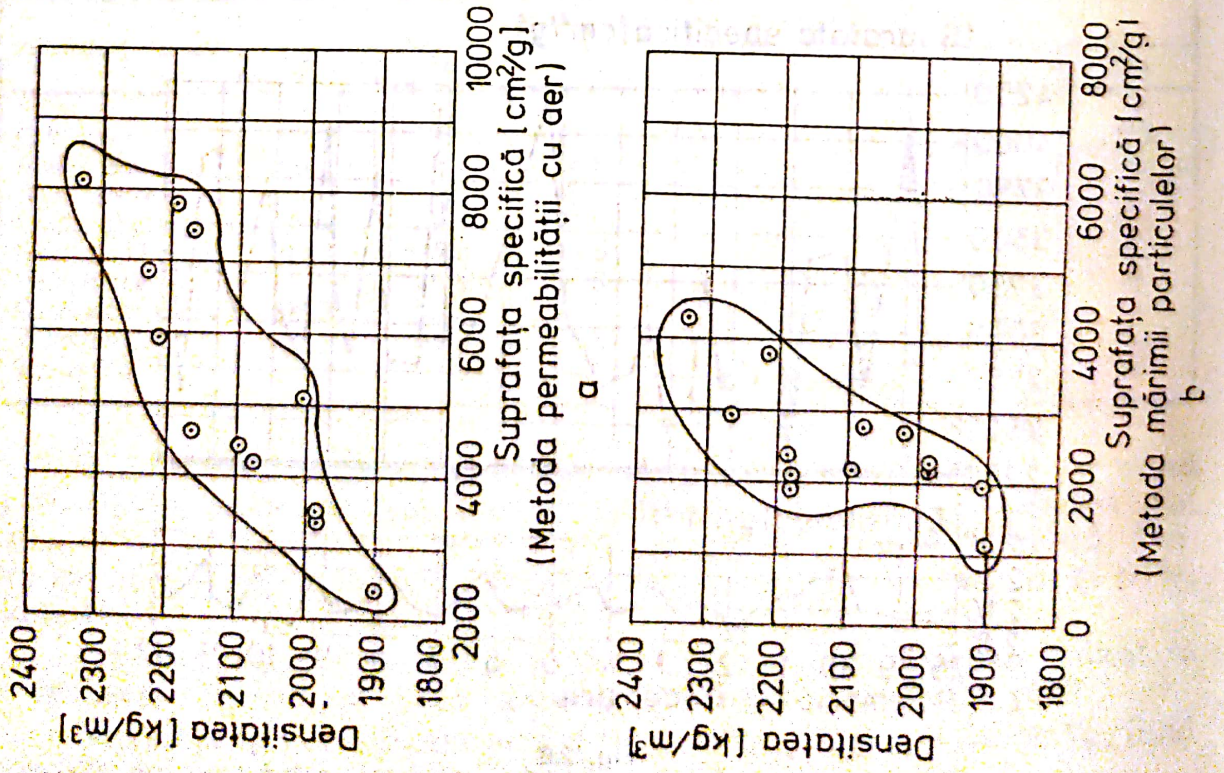


Fig. 2.8


Densitatea [kg/m³]
2400
2300
2200
2100
2000
1900
1800
2000
4000
6000
8000
10000
Suprafața specifică [cm²/g]
(Metoda permeabilității cu aer)
a
0
2000
4000
6000
8000
Suprafața specifică [cm²/g]
(Metoda mărimii particulelor)
b

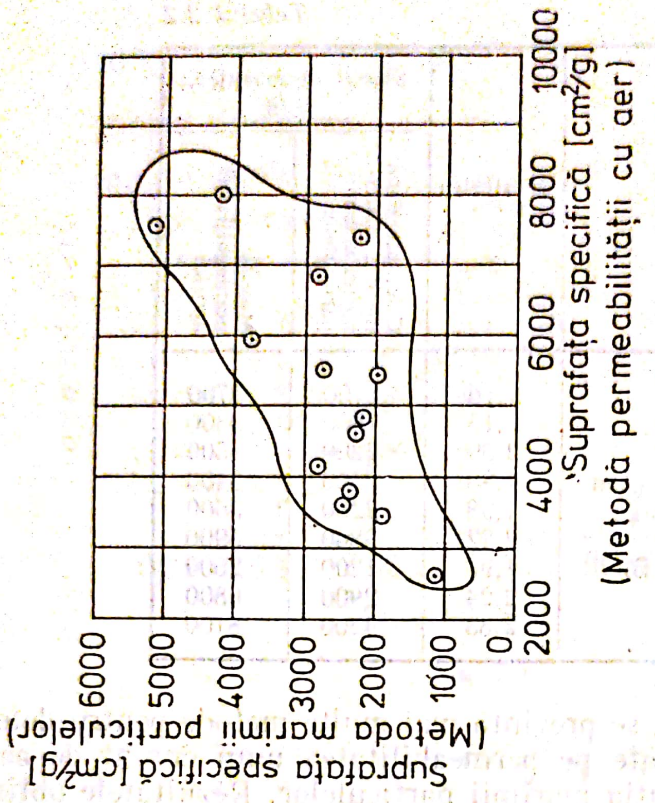

Suprafața specifică [cm²/g]
(Metoda mărimii particulelor)
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
2000
4000
6000
8000
10000
Suprafața specifică [cm²/g]
(Metoda permeabilității cu aer)
c

Fig. 2.9

mai raţională determinarea suprafeţei specifice după metoda Blaine (fig. 9 *a*) decît după metoda mărimii particulelor (fig.9, *b*). Diferenţele între cele două metode sînt indicate în fig. 2.9 *c*.

Cabrera [2.7], pe baza unui studiu statistic, a ajuns la concluzia că suprafaţa specifică a cenuşilor, pe lîngă metoda determinării, mai depinde de conţinutul în silice şi alumină şi de pierderile la calcinare (fig. 2.10 *a*, *b*).

Se observă că indiferent de metoda de determinare, suprafaţa specifică creşte cu conţinutul de carbon şi scade cu suma oxizilor de siliciu şi aluminiu. Considerăm că o asemenea variaţie este raţională întrucît implică atît efectul condiţiilor de ardere cît şi raportul fazal, masa vitroasă, masa cristalină precum şi aptitudinile la ardere, măcinare, transformările chimice şi structurale diferite între cei doi parametri analizaţi.

Watt şi Thorne [2.8] pentru explicarea neconcordanţelor dintre rezultatele diferitelor metode de determinare a suprafeţei specifice a cenuşilor au propus

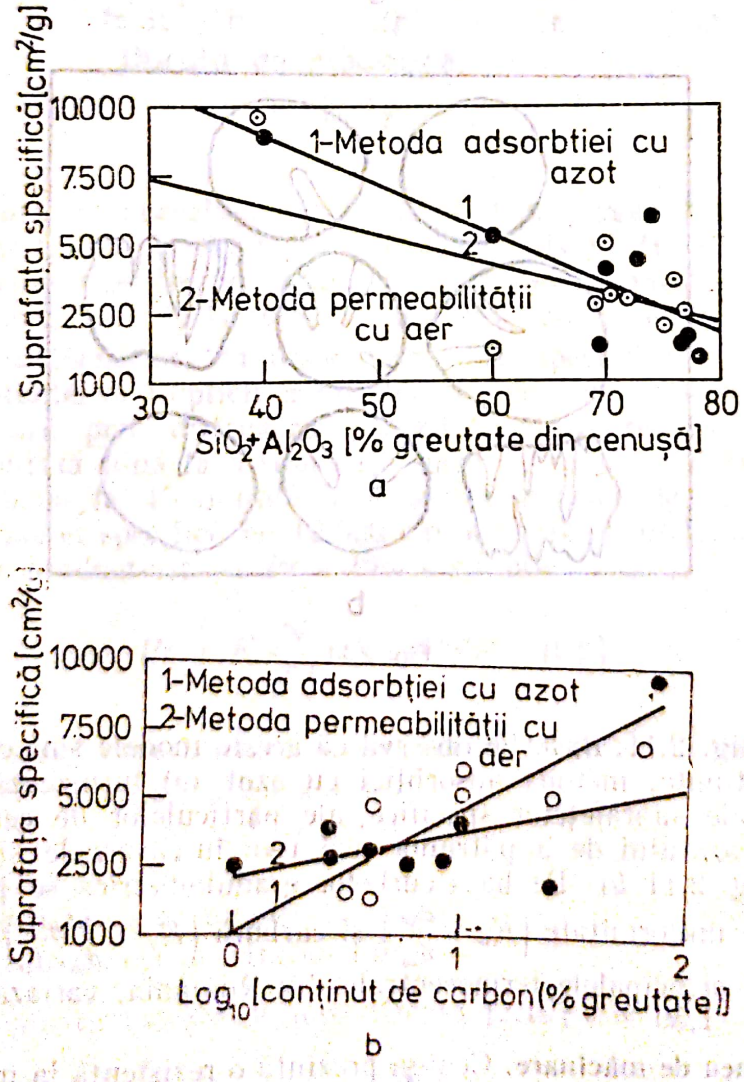
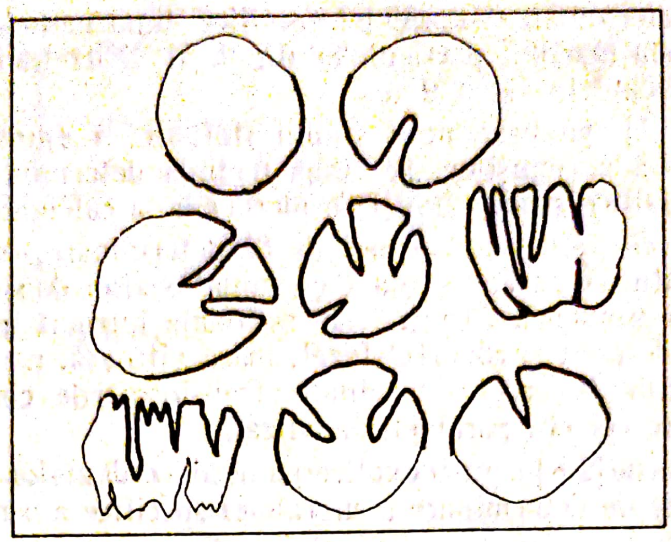
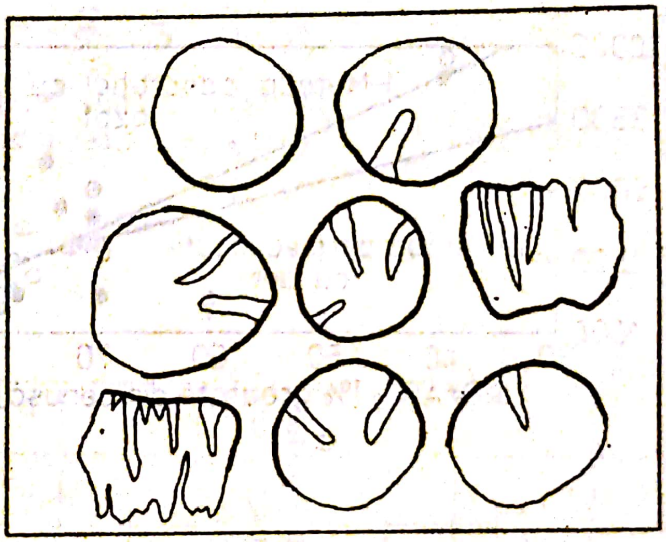


Fig. 2.10



a



b

Fig. 2.11

modelele din fig. 2.11, *a*, *b*. Se observă că aceste modele sînt compatibile cu rezultatele obținute, metoda adsorbției cu azot (*a*) furnizează valori mult mai ridicate ale suprafețelor specifice, ale particulelor de cenușă, datorită posibilităților azotului de a pătrunde mai ușor în cavernele și porii cenușii decît aerul (fig. 2.11 *b*). Pe baza curbelor granulometrice se pot determina coeficienții de uniformitate $\left(K_u = \frac{d_{60}}{d_{10}}\right)$ și curbură $\left(K_c = \frac{(d_{30})^2}{d_{10} \cdot d_{60}}\right)$ care, pentru cenușile de la principalele termocentrale din România, variază între 5 și 8 respectiv 0,96—1,50.

Aptitudinea de măcinare. Cenușa prezintă o rezistență la măcinare variabilă în funcție de dimensiunea și structura particulelor (fig. 2.12).

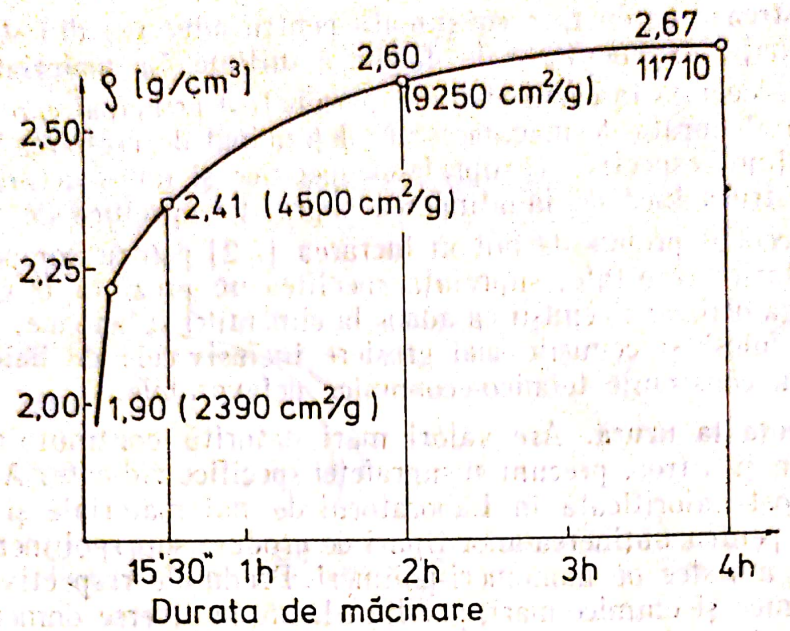


Fig. 2.12

Prin natura lor abrazivă cenușile după distrugerea structurii cavernoase posedă o aptitudine de fărîmițare scăzută, motiv pentru care se limitează durata de măcinare pentru a atinge o finețe care să satisfacă ambele deziderate care implică atît activitatea hidraulică, cît și eficiența economică.

Explicația formulată în unele lucrări de specialitate, conform căreia creșterea rezistenței și implicit a duratei de măcinare ar fi rezultatul diminuării fragilității prin distrugerea porozității alveolare, este numai parțial valabilă și limitată pînă la o suprafață specifică de circa 3 000 cm²/g. Creșterea exagerată de la 15 minute la 4 ore a duratei de măcinare pentru atingerea suprafeței specifice de 12 000 cm²/g poate fi justificată exclusiv pe baza factorilor productivității *Pr* a morii cu bile:

$$Pr = K \frac{\rho_b}{g^{0,4}} d_i^{2,4} Ln^{0,8} Vu^{0,6} \text{ [t/h]} \tag{2.1}$$

unde: k este factor experimental ce depinde de finețea inițială a produsului;

ρ_b — greutatea specifică a bilelor;

d_i — diametru interior al morii;

L — lungimea morii;

Vu — greutatea de umplere a morii;

g — accelerația gravitațională.

Energia pentru mărunțire după Kicksa [2.15] este:

$$\frac{dE}{dl} = Kl^n \tag{2.2}$$

care demonstrează că energia consumată pentru aducerea din stare de finețe dl este o funcție exponențială de mărimea inițială l a materialului.

Rezultă deci că în cazul analizat parametrul principal care mărește atît de considerabil durata de măcinare este determinat de creșterea fineței particulelor în timp respectiv a suprafeței specifice și nu structura cavernoasă care este distrusă încă de la atingerea suprafeței specifice de 3 000 cm²/g.

În procedeul propus de noi în lucrarea [2.2] pentru compoziții și procedee de întărire cercetate, suprafața specifică nu prezintă o condiție esențială analoagă utilizării cenușii ca adaos la cimenturi și betoane, motiv pentru care se pot folosi și cenușile mai grosiere inclusiv cele de haldă eliminînd măcinarea cu consecințe tehnico-economice defavorabile.

Rezistența la uzură. Are valori mari datorită conținutului ridicat în SiO_2 cristalin și vitros, precum și suprafeței specifice ridicate. Această caracteristică a fost valorificată în Laboratorul de noi materiale și tehnologii a I.C.B. [2.9] pentru obținerea unor tipuri de produse superpolimerizate pe bază de cenușă și amestec de monomeri-polimeri. Produsele respective, prin rezistențele mecanice și chimice mari, pot fi utilizate în diverse domenii ale industriei chimice și constructoare de mașini, inclusiv ca înlocuitori de aliaje ușoare.

Capacitatea de compactare. Capacitatea de compactare determinată prin metoda Proctor [2.10] pe cenuși de la principalele CTE din țară (fig. 2.13), permite să se constate următoarele:

— cenușile avînd un caracter hidrofil rețin ușor apa și prezintă un grad de compartare cu o energie minimă mai ridicat decît nisipurile;

— alura curbelor de compactare este atenuată reflectînd pentru cenuși o interdependență redusă între umiditatea și densitatea maximă (înfoiere minimă). Compactitatea maximă reprezentată prin densitate este extinsă într-o zonă largă a umidității (16% pentru cenușile de la CTE Mintia 33% la Rogojelu).

Capacitatea de sucțiune. Se determină conform STAS 9180/73 și se poate defini prin diminuarea tensiunii capilare a apei din pori, în dependență de presiunea atmosferică (fig. 2.14).

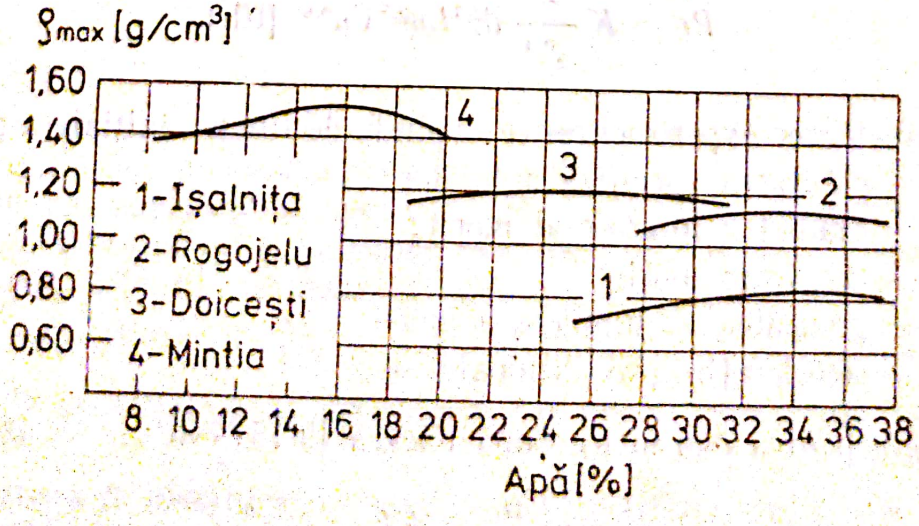


Fig. 2.13

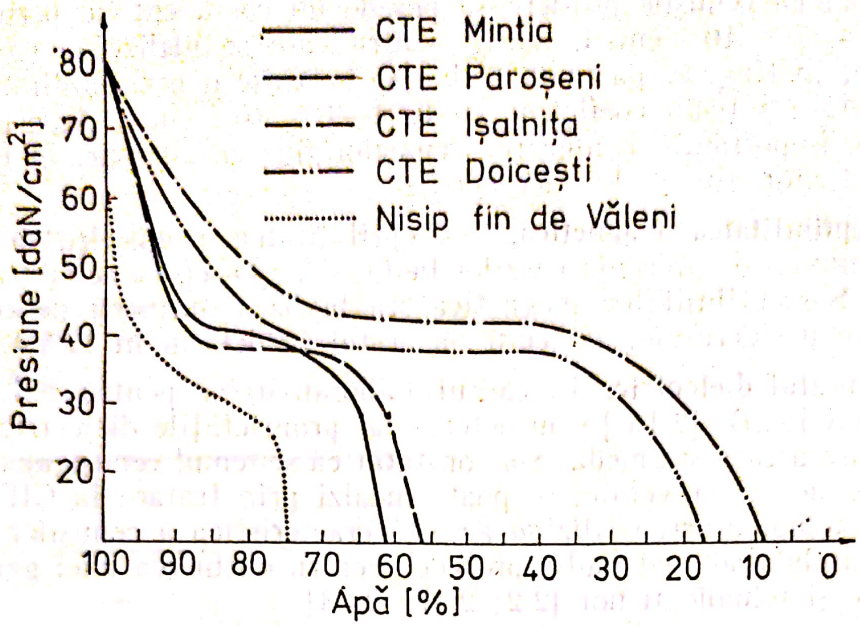


Fig. 2.14

Amestecul de cenuşa aşa cum era de aşteptat prezintă o porozitate capilară extinsă într-nu domeniu larg, fapt ce se reflectă în caracterul cvasiplet al curbelor între 10% şi 7% apă. La dimensiuni reduse ale porilor (cvasigelici) apa este reţinută cu forţe puternice, în timp ce la dimensiuni mari adsorţia devine neînsemnată. Alura curbelor din fig. 2.14 atestă caracterul predominant al porilor capilari ce se formează între particulele de cenuşă. Acest fapt are efect negativ asupra proprietăţilor betoanelor, în ipoteza depăşirii unei cantităţi optime de cenuşă cu care ocazie rolul fizic de microagregat devine predominant faţă de aportul hidraulic de întărire.

Comportarea la gelivitate. Comportarea la gelevitate a cenuşilor apreciată pe baza studiilor lui Croney [2.11.] şi Gray [2.12.] depinde esenţial de granulozitate. Părerea noastră [2.13] este că o importanţă mai mare decît granulozitatea o prezintă raportul între porii capilari şi cavernoşi, precum şi conţinutul în substanţă nearsă (cărbune). Gray apreciază comportarea la gelivitate după mărirea de volum a cenuşilor în contact cu apa, clasificîndu-le în: foarte susceptibile, puţin susceptibile şi fără susceptibilitate. Problema comportării la gelivitate este importantă şi trebuie să fie abordată sub aspect multilateral şi elucidată raţional întrucît tendinţa accentuată de folosire a cenuşilor ca adaos la betoane este parţial estompată tocmai prin diminuarea rezistenţei la îngheţ-dezgheţ a acestor materiale.

Permeabilitatea la apă şi lichide. Gray [2.12.], studiind permeabilitatea cenuşilor faţă de apă şi alte lichide inerte, a stabilit o relaţie cvasiliniară în funcţie de densitate. După opinia noastră [2.14.], problema poate fi interpretată şi prin prisma dependenţei permeabilităţii de suprafaţă specifică, respectiv mărimea particulelor de cenuşă, întrucît între aceşti trei parametri există o strînsă interdependenţă, aşa cum s-a arătat în fig. 2.6.

Tabelul 2.5

Proveniența cenușii	Compoziția chimică, %							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2
Stella South	48,5	29	12,4	3,9	2,5	0,2	2,3	1,1
Rye House	46,4	26,2	12,0	8,2	3,1	0,7	2,3	1,1
Castle Donington	48,9	27,0	13,1	3,8	2,0	1,1	3,40	1,0
Skelton Grange	48,9	27,6	12,3	3,5	2,0	0,9	3,9	0,8
Ferrybridge	50,4	28,9	9,8	2,5	1,7	1,6	4,3	0,9
Carmarthen Bay	47,2	27,2	14,7	2,9	2,1	0,9	4,2	0,8
Dunston	51,5	30,8	8,9	2,3	2,1	0,4	2,8	1,2
Hams Hall	50,6	29,2	8,4	3,5	2,0	2,0	3,2	1,0

Tabelul 2.6

Component %	ASTM C350-54T	Birou de reclamații	U.S. Corpul Inginerilor	C.E.G.B.
SiO_2	40,0 min	$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$	40,0 min	35,0 min
Al_2O_3	—	nu mai puțin de 75%	15,0 min	—
MgO	3,0 max	3,0 max	3,0 max	4,0 max
SO_3	3,0 max	4,0 max	3,0 max	3,0 max

a cenușilor, unanim acceptat în [2.24], s-a propus O.S.I., prin Academic Press, (SUA), introducerea unei clasificări după raportul SiO_2 și Al_2O_3, precum și cantitățile de CaO și SO_3. Conform acestui criteriu cenușile pot fi clasificate în 4 clase:

— cenuși alumino-silicoase, caracterizate prin raportul $\frac{\%SiO_2}{\%Al_2O^3} < 2$ și % CaO<15;

— cenuși silico-aluminoase, la care raportul $\frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3} > 2$ și CaO<15;

— cenuși sulfocalcice, pentru care % CaO>15 și % SO_3>3;

— cenuși calcice, la care % CaO>15 și % SO_3<3.

În general, cu unele excepții, cenușile alumino-silicioase și silicoaluminoase provin prin combustia huilei, iar cele sulfocalcice și calcice din arderea ligniților.

Așa cum se observă sin tabelul 2.3, clasificarea după criteriul tipuiui de cărbune huilă-lignit corespunde în general cărbunilor din SUA, Germania și Franța. Fac excepție de la această reguiă cenușile de huilă și lignit din România, Polonia, Ungaria și Iugoslavia. Neconcordanțele sînt justificate de vîrsta geologică tînără a genezei cărbunilor respectivi.

Cenuşile de huilă şi lignit din România se încadrează în tipul silico-aluminos sau alumino-silicos, cu diferenţe mai importante în conţinutul total de CaO, iar din huila de provenienţă poloneză se obţin cenuşi sulfo-calcice.

2.3. COMPOZIŢIA MINERALOGICĂ

Prin conţinutul în diverse substanţe minerale în condiţiile termodinamice de ardere şi răcire, cenuşile se prezintă structural ca fiind constituite din faze cristaline (12—24%) şi faza vitroasă (66—88%).

Preponderenţa fazei vitroase este determinată de conţinutul în topituri parţiale, care prin răcire rapidă se solidifică fără cristalizare, rămînînd în stadiul de „germeni" micro şi criptocristalini.

Raportul între faza cristalină şi vitroasă defineşte cristalinitatea unei structuri.

Compoziţia mineralogică a fazei cristaline determinată prin metode difractometrice cu raza X este dată în tabelul 2.7.

Tabelul 2.7

C.T.E.	Componenţi mineralogici, %				Fază vitroasă %
	Cuarţ	Mulit	Hematit	Magnetit	
Işalniţa	10—16	2—4	2—12	2—13	50—70
Rovinari	12—18	1—3	3—10	3—12	48—67
Mintia	14—18	2—5	2—10	3—14	45—62

Pentru comparaţie, în tabelul 2.8 [2.27] se dau variaţiile compoziţiilor mineralogice pentru cenuşile din SUA, Japonia şi Anglia [2.24]. Analizele mineralogice pentru cenuşile din Anglia şi SUA au fost determinate de Simons şi Jeffery [2.25] prin difracţia cu raza X, iar pentru cele din Japonia de Kokubu [2.26].

Tabelul 2.8

Ţara	Componenţi mineralogici, %				Fază vitroasă %
	Cuarţ	Mulit	Hematit	Magnetit	
S.U.A.	2	8	4,5	15	16
Japonia	8,6	13	NA	2,7	76,5
Anglia	3,7	22	2,6	2,5	70

Rezultă că principalii componenţi cristalini atît pentru cenuşile din România, cît şi din statele menţionate sînt: mulitul (10—16%), cuarţul (6—10%), hematitul (2—3%), magnetitul (2—4%).

Diferenţe mai semnificative apar în privinţa conţinutului în mulit. Astfel, pentru cenuşile din Anglia mulitul ocupă primul loc, în timp ce cenuşile din România şi Japonia au un conţinut apropiat în mulit, iar cele din SUA mai redus. Şi în privinţa celorlalte minerale (cuarţ, magnetit şi hematit) se constată o identitate cantitativă între cenuşile româneşti şi japoneze. Diferenţe mai mari apar între cenuşile din România şi SUA. În ceea ce priveşte compoziţia globală, cenuşile din SUA se caracterizează prin cel mai scăzut conţinut în componenţi mineralogici (în medie 16%), în timp ce cenuşile din Japonia şi Anglia au un conţinut în faze minerale foarte apropiat de cel din România. Aceste constatări se extrapolează prin reciprocitate şi asupra conţinutului de faze vitroase, care pentru cenuşile din America se situează în medie peste 75%, fiind caracterizate prin cel mai ridicat conţinut din această fază în raport cu celelalte state.

Cercetările din [2.24] confirmă opinia noastră privind prezenţa în compoziţia cenuşilor şi a altor componenţi cristalini sau cvasicristalini eterogeni ca gehlenit, akermanit, melilite, anortit, ghips etc., şi a căror contribuţie la activitatea hidraulică a cenuşilor nu poate fi ignorată (vezi 4§2.2.).

Studiul mineralogic al cenuşilor s-a efectuat cu microscopul polarizant şi prin difracţia cu raze X. S-a dedus că un număr mare de granule sînt izotrope, confirmînd structura lor vitroasă, altele prezintă o uşoară birefringenţă atestînd caracterul cvasicristalin, iar unele posedă o birefringenţă clară ce pune în evidenţă structura lor net cristalină.

În fig. 2.15, *a*,*b* se prezintă difractograma cu raze X efectuată pe cenuşi silicoaluminoase şi sulfocalcice.

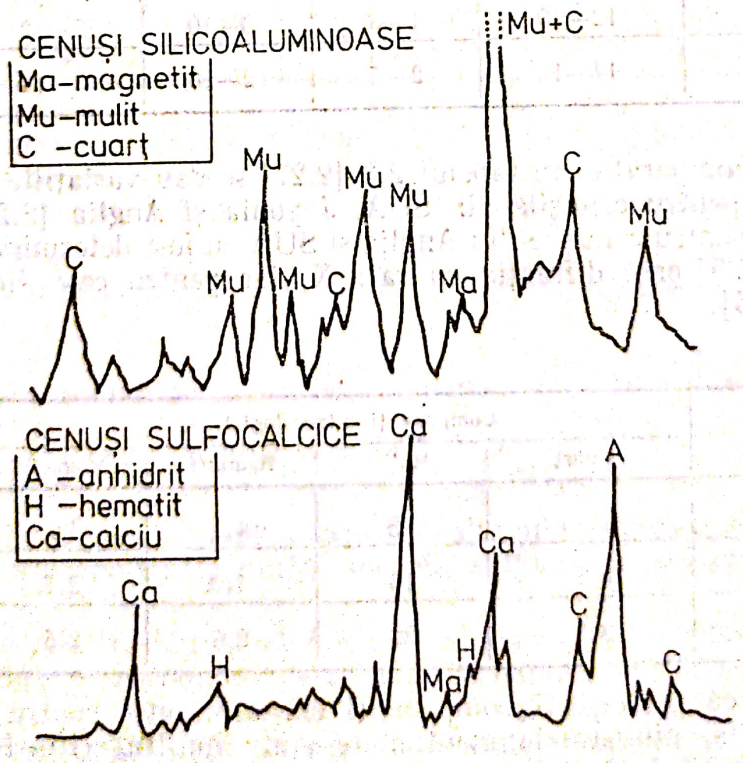


Fig. 2.15

Metoda ditractometrică are o precizie diminuată pentru cenuşile cu conţinut ridicat în carbon, motiv pentru care în vederea obţinerii unor date comparabile se preconizează arderea lor la 400°C.

S-a căutat să se stabilească o interdependenţă între diverşi componenţi mineralogici ai cenuşilor, însă acest lucru nu a fost posibil decît între mulit şi cuarţ, între care există o corelaţie liniară. Concordanţa dintre cele două minerale atestă faptul că ambele derivă preponderent la ardere din mineralele argiloase, în sensul că pentru trei moli de metacaolinit se obţin 2 moli de mulit şi 4 de cuarţ.

Discrepanţele dintre SiO_2 şi mineralele argiloase din cărbuni, pe de o parte, şi mulit, respectiv cuarţ, pe de altă parte, sînt determinate de transformările substanţelor argiloase la ardere cu formarea de A_3S_2 şi SiS_2.

Experienţele din diverse ţări concordă cu datele obţinute pe cenuşile româneşti, în sensul că activitatea hidraulică a cenuşilor este influenţată în mare măsură de conţinutul şi compoziţia fazei vitroase, precum şi de suma $SiO_2 + Al_2O_3$ (vezi 4§2.2).

Compoziţia oxidică a fazei vitroase calculată conform [2.1] pentru cenuşile de la principalele termocentrale din România şi Anglia este dată în tabelul 2.9.

Tabelul 2.9

Provenienţa cenuşei	Compoziţia chimică, %							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	K_2O	Alte substanţe
Işalniţa	55	27	7	5	3	1,0	1,4	0,6
Rovinari	49	29	11	5	2	0,5	2,5	1,0
Mintia	43	31	14	3	2	1,5	4,0	2,0

Provenienţa cenuşii	Compoziţia chimică, %							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2
Rye House	48	22	11	9,7	4,4	0,8	3,2	1,5
Skelton Grange	53	26	9,1	3,2	2,5	1,0	4,8	1,0
Ferrybridge	53	28	7,3	1,6	1,9	1,6	5,0	1,1
Dunston	56	29	5,9	1,3	2,6	0,3	3,5	1,5
Hams Hall	55	26	6,4	3,2	2,7	1,0	3,8	1,3
Skelton Grange	56	17	12	2,9	2,7	1,8	5,9	1,5
Ferrybridge	52	27	10	0,8	2,4	1,8	4,6	1,1
Dunston	55	33	4,2	1,4	2,1	0,3	2,1	1,5

Scanned with OKEN Scanner

Rezultatele experimentale au confirmat justețea formulei propuse de noi în [2.28], referitor la dependența dintre activitatea hidraulică și preponderența fazei vitroase.

Cercetările din Anglia au scos în evidență și interdependența liniară între cantitatea de fază vitroasă și suprafața specifică, explicabilă prin tensiunile superficiale ridicate ale topiturilor care la răcire dau particule micronice, contribuind la creșterea suprafeței specifice.

Tensiunile superficiale ale topiturilor explică și multitudinea de particule sferice sticloase integre sau sfărîmate integral, obținute la solidificarea rapidă conform procesului de ardere și răcire specific de la termocentrale.

Componenții mineralogici identificați prin metode microscopice sînt analogi cu cei puși în evidență prin metode difractometrice și anume: mulitul, magnetitul, hematitul, substanța amorfă.

2.4. LOCUL CENUȘILOR ÎN SISTEMUL $CaO-Al_2O_3-SiO_2$

Pe baza compozițiilor medii ale cenușilor din țara noastră, s-a stabilit locul cenușilor (*4*) în sistemul ternar $CaO—Al_2O_3—SiO_2$, comparativ cu cel al cimentului portland aluminos (*3*) și al zgurilor de furnal (*2*) (fig. 2.16).

Se evidențiază caracterul bazic mult mai redus al cenușilor, de unde și aptitudinea hidraulică mai scăzută. Activitatea hidraulică a cenușilor și factorii de care depinde este tratată în detaliu în 4 2.4.

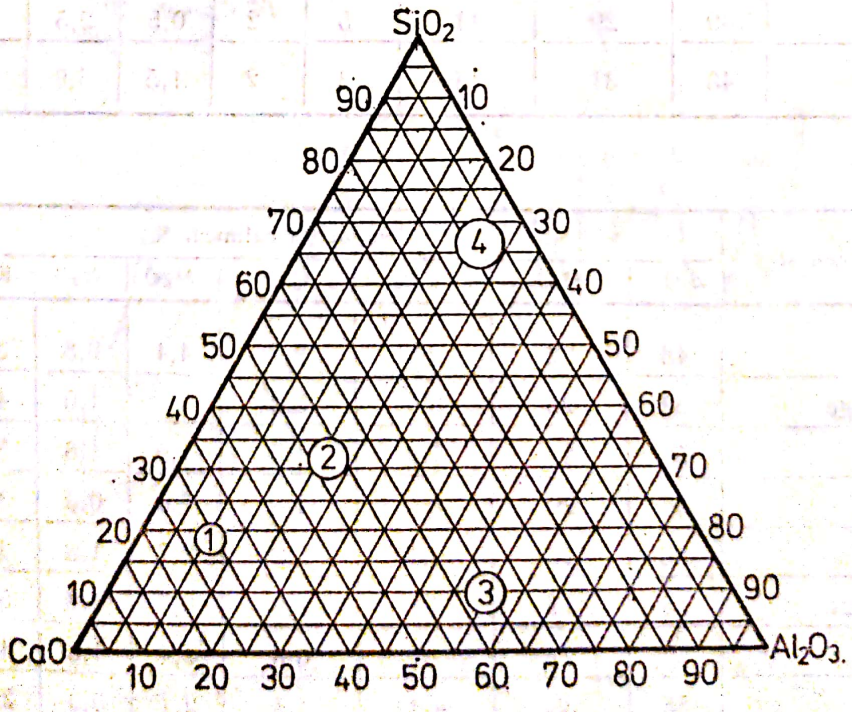


Fig. 2.16

BIBLIOGRAFIE

2.1. * * * The British Coal Utilisation Research Association, London, 1962.
2.2. Voina, N. I., Robu, I., Balica, V. *Procedeu şi compoziţii pentru obţinerea de produse şi prefabricate fără ciment din cenuşă cu adaosuri hidraulice activate convergent*. Propuneri. Brevet de invenţii, OSIM nr. 101647/1980.
2.3. Jarrige., A. *Les Cendres volantes*. Errolles, Paris, 1971.
2.4. * * * IV International Ash Utilization Symposium, St. Louis, 1976.
2.5. Voina, N. I., Robu, I. *Cercetări privind valorificarea cenuşilor de haldă*. Referat I.C.B. 1980.
2.6. Voina, N. I. *Stadiul actual al valorificării cercetărilor şi perspectivelor în domeniul utilizării cenuşilor de la CTE*. Conferinţa I privind valorificarea cenuşilor, Deva, 1973.
2.7. Cabbera, J. şi Gray, M. *Specific Surface, Pozzolanic Activity and Composition of Pulverized Fuel Ash*, FUEL, 1973, vol. 52.
2.8. Thorne, D. J. şi Watt, J. D. J. Appel Chem., London, 1965.
2.9. Voina, N. I. ş.a. Procedeu de obţinere a unor materiale compozite înlocuitoare de aliaje şi alte produse metalice şi nemetalice. Propunere brevet, OSIM, 1980.
2.10. Marius, T. Teză de doctorat, I.P. Iaşi, 1979.
2.11. Cronea, W. şi Jacobs, J. C. *The Frost Susceptibility of Soils and Road Materials* — Road Research Laboratory, London, 1967.
2.12. Andrieux, P. şi Colombel, H. J. *Utilisation des cendres volantes en technique routière*. Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, nr. 60, 1972.
2.13. Voina, N. I. Comunicare, sesiune I.C.B., 1979.
2.14. Voina, N. I. Comunicare, sesiune I.C.B., 1979.
2.15. Tudose, D. ş.a. *Procese, operaţii, utilaje în industria chimică*, E.D.P. Bucureşti, 1977.
2.16. Voina, N. I. Comunicare, sesiune I.C.B., 1979.
2.17. Voina, N. I. Brevet de invenţii, OSIM nr. 71645/1972.
2.18. Voina, N. I. Deutsches Patentant, Bund, Rep. Deutch., nr. 2336, 404.
2.19. Voina, N. I. *Obţinerea aluminei prin procedee bazice şi acide*. Referat I.C.B., 1979.
2.20. Voina, N. I. *Arderea rapidă a produselor ceramice, vitroceramice*, etc. Referat I.C.B. 1980.
2.21. Voina, N. I. *Procedeu de labilizare structurală*. Propunere de brevet, OSIM, 1981.
2.22. Voina, N. I. *Procedee de polimerizare şi suprapolimerizare*. Referat I.C.B. 1978.
2.23. Voina, N. I. ş.a. *Procedee de ardere a cărbunilor umezi inclusiv inferiori cu recuperare de căldură şi oxizi metalici*. Propunere de brevet, OSIM, 1980.
2.24. Voina, N.I. şi Tudor, D. N. *Thermal Analyiss of Coal and Coal Ashes Analytical Methods for Coal and Coal Products*, Vol. II, Chap. 37, Academic Press, New-Yo.k S.U.A., 1978.
2.25. Simons, H. S. şi Jeffery, J. W. An X-Ray Study of Pulverised Fuel Ash, J. Apple Chem., London, 1960.
2.26. Kokubu, M. *Fly Ash and Fly Ash Cement Process*, 5 th International Symposium Chem of Cement, Tokyo, 1968.
2.27. Rehsi, G. G. *Studies on Indian Fly Ashes and Their Use in Structural Concrete*, Symposium on Fly Ash Utilisation, Pittsburgh, 1973.
2.28. Voina, N. I. *Valorificarea complexă a cenuşilor, fază laborator şi pilot*, Referat sinteză, M.M.P.G., 1979.
2.29. Voina, N. I. Unele metode de cercetare a caracteristicilor cenuşilor. Leeds University Conferince, 1979.

3

PRINCIPALELE SISTEME SPECIFICE ÎNTĂRIRII LIANȚILOR PE BAZĂ DE CENUȘĂ DE LA CTE

Pentru elucidarea proceselor chimice și fizice ce se desfășoară la hidratarea și întărirea cimenturilor cu cenușă, respectiv a lianților din cenușă activată bazic cu sau fără electroliți este important de a cunoaște sistemele în care se încadrează acestea: SiO_2—H_2O, Al_2O_3—H_2O, CaO—H_2O, CaO—SiO_2—H_2O, CaO—Al_2O_3—H_2O, CaO—Fe_2O_3—H_2O, CaO—Al_2O_3—$CaCO_3$—H_2O, CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O CaO—R_2O_3—$CaCl_2$—H_2O, CaO—R_2O_3—CaSO—H_2O etc. precum și sărurile complexe și soluțiile solide care constituie structura de rezistență și durabilitate.

3.1. SISTEMUL SiO_2—H_2O

Bioxidul de siliciu din cenușa de la CTE coexistă sub formă cripto sau microcristalină și cristalină. Cripto și microcristalele formează faza sticloasă respectiv vitroasă din structura cenușii. SiO_2 cuarțos constituie faza cristalină. În concordanță cu datele analizei difractometrice și microscopice, faza sticloasă este preponderentă în raport cu faza cristalină (66—88% față de 12—24%).

Luînd în considerare temperatura de ardere a cărbunilor sau șisturilor bituminoase, SiO_2 existent sub formă de cuarț este expus transformărilor polimorfe enantiotrope redate în fig. 3.1.

Activitatea chimică a formelor polimorfe ale SiO_2 crește de la α cuarț la α cristobalit atingînd valoarea maximă la structura sticloasă [3.1].

În comparație cu activitatea chimică, densitatea variază invers, fiind minimă pentru starea sticloasă a SiO_2(2,2 g/cm^3) și maximă pentru forma α-cuarț (2,63 g/cm^3).

Starea sticloasă a SiO_2, din cenușa de la CTE, este rezultatul răcirii rapide, fapt ce determină imposibilitatea cristalizării integrale a unor topituri parțiale care apar la temperatura de ardere a cărbunilor. Concepțiile moderne ale fizico-chimiei solidului consideră starea sticloasă ca fiind constituită din cripto și microcristale distribuite dezordonat, ignorînd principiul orînduirii geometrice regulate specific stării cristaline.

Aceasta corespunde tezei conform căreia starea sticloasă are o structură cvasicristalină eterogenă similară cu a unor forme de SiO_2 criptocristalin existent în natură (opal, calcedonie, silex etc.) motiv pentru care se comportă analog și din punct de vedere al proprietăților fizice și chimice.

Scanned with OKEN Scanner

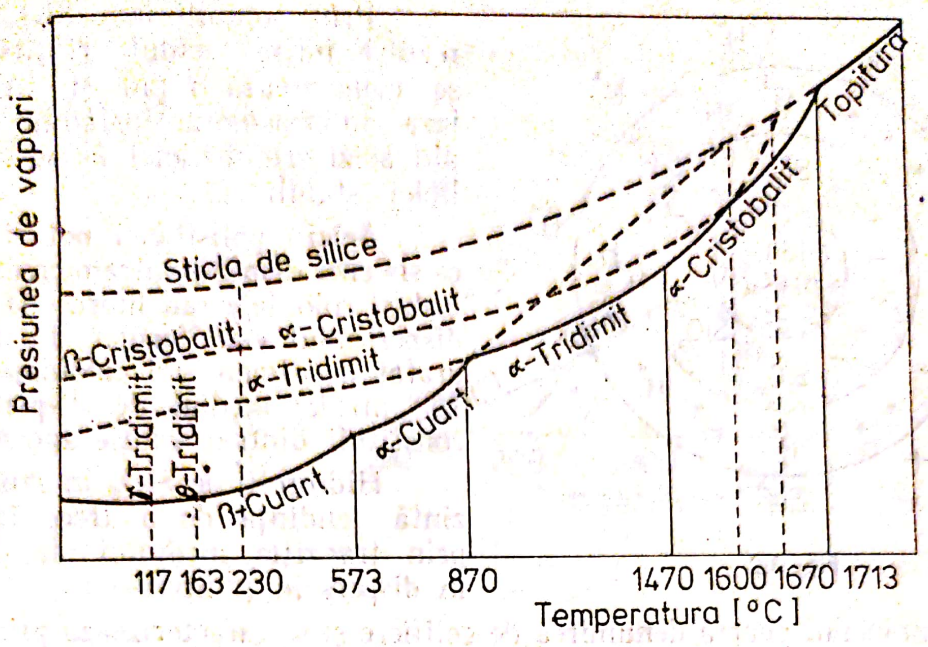
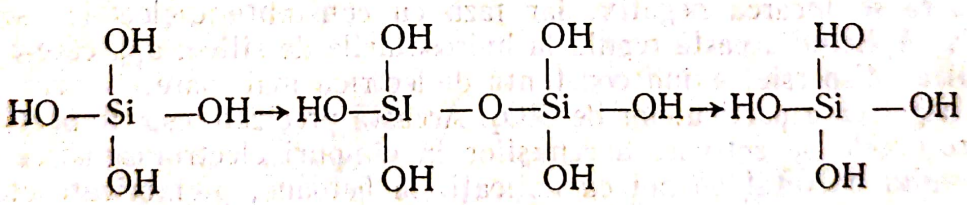


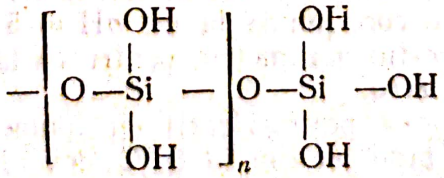
Fig. 3.1

Formele criptocristaline ale SiO_2 respectiv faza sticloasă din cenuşă se caracterizează printr-o capacitate reactivă mult superioară faţă de SiO_2 cristalin (α cuarţ) care este insolubil la temperaturi normale atît în apă cît şi în soluţii bazice.

Din cauza forţelor de legătură covalente puternice, cu toate că prezintă activitate chimică sporită, SiO_2 sticlos se solvă dificil în apă. Procesul de solubilizare începe prin hidroliza legăturilor $[Si—O—Si—]_n$ şi apariţia grupărilor de OH—Si—OH, continuînd pînă la acizi silicici:



Acid ortosilicic Acid ortodisilicic



Acid polisilicic

Iniţial hidroliza se produce la suprafaţa SiO_2, viteza reacţiei fiind în dependenţă de mai mulţi factori ca: defectele de structură, suprafaţa specifică a particulelor, *p*H-ul apei, temperatură etc.

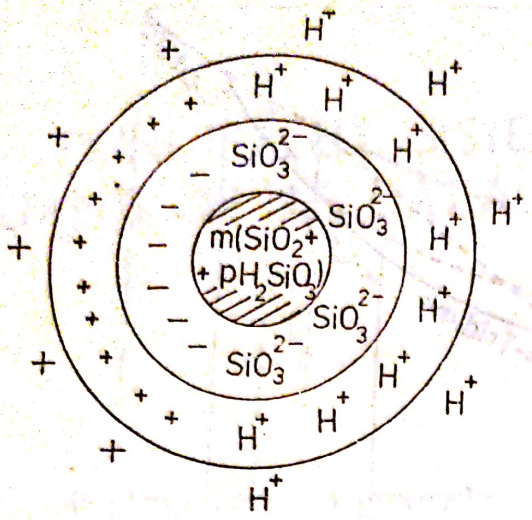


Fig. 3.2

Prin solubilizarea SiO_2 în apă rezultă inițial acidul ortosilicic care se condensează rapid și trece prin faza intermediară instabilă formată din acizi ortodisilicici la acizi polisilicici stabili.

Acizii polisilicici pot fi tratați ca sisteme disperse ultramicroeterogene (soluri coloidale sau hidrosoli) la care dispersoidul este format din SiO_2 hidratat de dimensiuni coloidale (10^{-7}—10^{-9} m) iar mediul de dispersie este constituit dintr-o soluție apoasă.

Hidrosolii de SiO_2 în repaus prezintă tendință de a trece în geluri prin tranziția mediului de dispersie în dispersoid și invers.

Fenomenul poartă denumirea de gelifiere și se caracterizează prin faptul că particulele își măresc dimensiunile, iar mediul de dispersie schimbă funcția devenind dispersoid, care se interpune în spațiile libere ale particulelor coloide transformate în mediu de dispersie, formînd în ansamblu o structură gelică.

Gelul de SiO_2 se consideră un sistem eterogen format din particule de SiO_2 înconjurate de pelicule de apă, fapt ce-i imprimă o anumită mobilitate.

Particulele coloidale de SiO_2 hidratat respectiv de acizi polisilicici pot fi reprezentate ca în fig. 3.2.

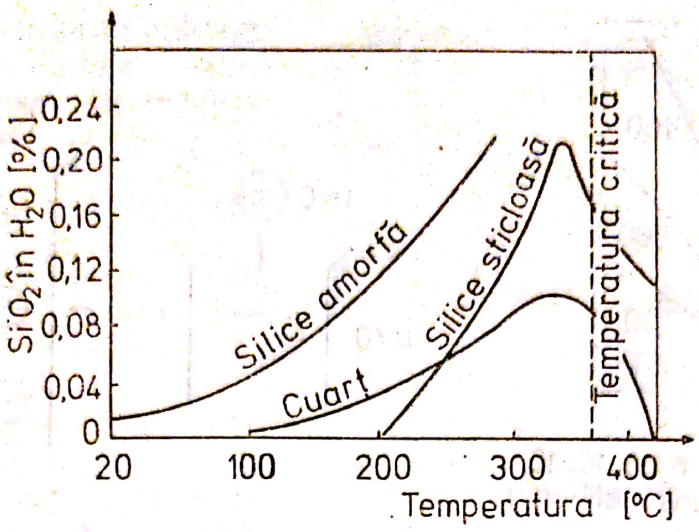
Sistemele eterogene, în care sînt incluse și solurile coloidale, posedă sarcină electrică conform principiului după care faza cu constantă dielectrică inferioară se încarcă negativ, iar faza cu constantă dielectrică superioară pozitiv. Aplicînd această regulă la hidrosolurile de silice, apa care constituie mediul de dispersie, avînd constantă dielectrică mai mare, determină încărcarea negativă a particulelor de SiO_2. Această precizare este importantă pentru procedeele de activare a cenușilor în cîmpuri electromagnetice conform procedeului brevetat de noi cu aplicații la betoane, prefabricate etc. [3.2].

Polimerizarea care stă la baza obținerii acizilor polisilicici este dependentă de *p*H-ul soluției și temperatură. Astfel, la temperatură ordinară viteza maximă de polimerizare corespunde la un $pH = 5 \ldots 6$ diminuîndu-se apoi continuu cu creșterea acestui parametru, pentru ca la $pH > 10$ viteza de polimerizare să tindă spre zero.

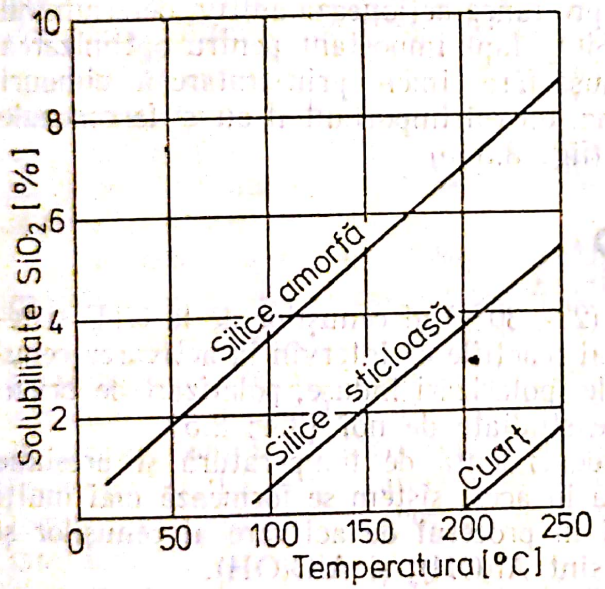
Referitor la corelarea polimerizării cu temperatura s-a constatat că acest proces atinge un grad maxim la 80°C devenind neglijabil la 200°C.

Solubilitatea SiO_2 depinde de starea structurală sticloasă, amorfă sau cristalină, temperatură (fig. 3.3, *a*,*b*), și de *p*H-ul soluției (fig. 3.4).

Pe baza datelor stabilite de Kennedy [3.3] s-a constatat că silicea amorfă și sticloasă prezintă o solubilitate superioară în raport cu SiO_2 cristalin (cuarț) (fig. 3.3).



a



b

Fig. 3.3

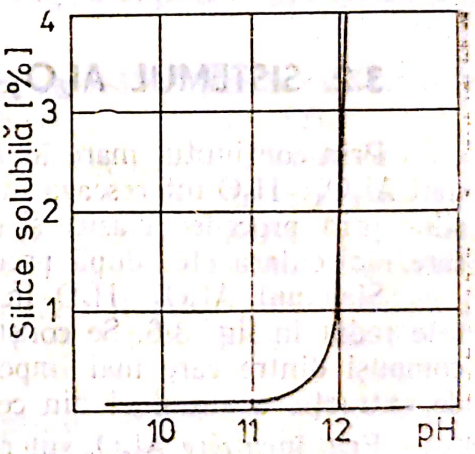


Fig. 3.4

Creşterea solubilităţii SiO_2 cu temperatura este importantă pentru alegerea condiţiilor optime de activare a cenuşilor de la CTE, unde SiO_2 se prezintă sub diverse forme structurale. De asemenea, creşterea aditivă a solubilităţii cu *p*H-ul soluţiei justifică folosirea electroliţilor bazici în scopul activării cenuşilor, care prin ruperea legăturilor Si—O—Si favorizează formarea silicaţilor de calciu cu caracteristici hidraulice şi de rezistenţă.

Pentru activarea cenuşilor conform procedeelor convergente stabilite în brevetele noastre [3.4, 3.5] prezintă interes variaţia solubilităţii sistemului SiO_2—H_2O sub efectul simultan al presiunii şi temperaturii (fig. 3.5, *a*).

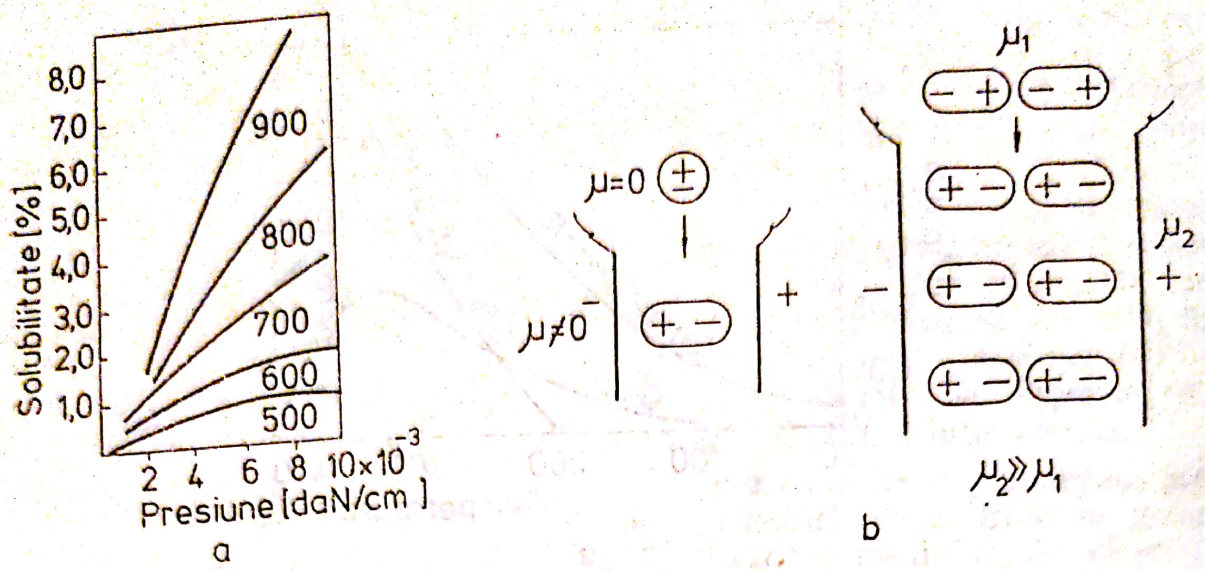


Fig. 3.5

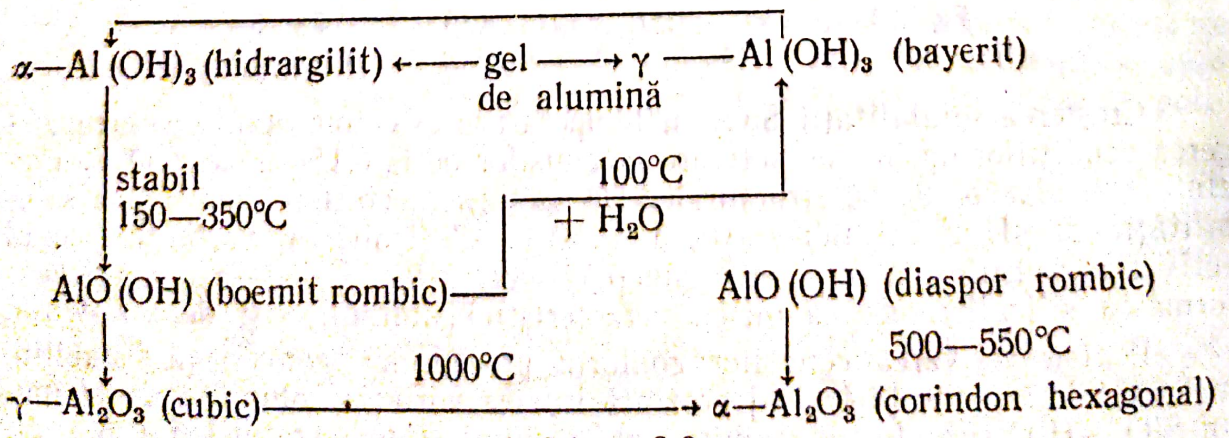
Se observă că atît temperatura cît și presiunea acționează aditiv, determinînd o majorare sensibilă a solubilității SiO_2, fapt important pentru optimizarea activării întăririi betoanelor din cenușă fără ciment prin tratare în cîmpuri de înaltă frecvență (CIF). În acest caz, un rol important îl au și fenomenele de polarizare moleculară și ionică (fig. 3.5 *b*).

3.2. SISTEMUL Al_2O_3—H_2O

Prin conținutul mare în Al_2O_3 (23—30%) al cenușilor de la CTE sistemul Al_2O_3—H_2O interesează în special reacțiile ce intervin la activarea cenușilor prin procedee clasice și speciale (polarizări induse, polarizări de orientare moleculară etc. după procedeele studiate de noi [3.4; 3.5].

Sistemul Al_2O_3—H_2O în interdependență de temperatură și presiune este redat în fig. 3.6. Se constată că în acest sistem se formează mai mulți compuși dintre care mai importanți în procesul de activare al cenușilor și de extracție a aluminei din cenușă sînt $Al(OH)_3$ și $AlO(OH)$.

Prin încălzire Al_2O_3 suferă următoarele transformări:



Schema 3.2

Dintre aceste forme hidrargilitul prezintă stabilitate maximă în condiţii normale de temperatură şi presiune.

Gelul de alumină prin recristalizare (îmbătrînire) se transformă în hidrargilit care la rîndul său se poate modifica prin trecerea în alte forme după schema 3.2.

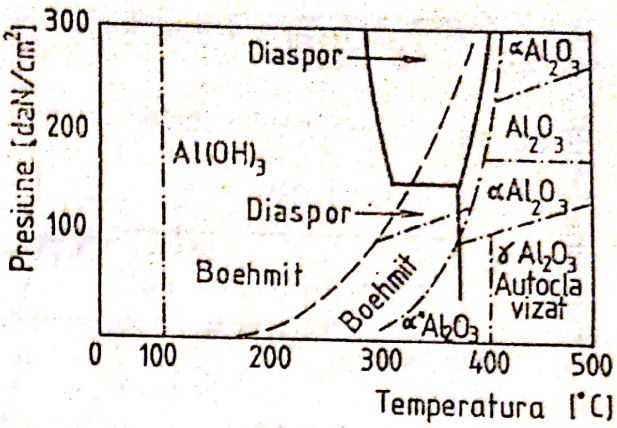


Fig. 3.6

Diasporul are o activitate chimică inferioară, iar la temperatura de 500—550°C pierde oxidrilii, fapt ce determină transformarea lui în Al_2O_3 poros. Hidroxidul de aluminiu prezintă un caracter amfolitic datorită căruia într-o soluţie bazică ($pH = 8$) se transformă în complexşi anionici de tipul $[Al(OH)_4 H_2O] = [Al(OH)_5H_2O]^{2-}$ sau $[Al(OH)_6]^{3-}$ iar în soluţie acidă ($pH \leqslant 7$) formează complecşi cationici de tipul $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

În procesul de activare al cenuşilor cu substanţe bazice interesează exclusiv formarea de anioni aluminatici care pot genera cu $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ etc., aluminaţii respectivi cu caracteristici hidraulice şi de rezistenţă mecanică, iar în cazul celor de bariu şi cu proprietăţi refractare, antiradiante şi stabile la atacul chimic.

În tehnologiile de extragere a Al_2O_3 din cenuşi se exploatează ambele caractere de anioni şi cationi ale $Al(OH)_3$ din cenuşi (v. cap. 12).

Pentru formarea de aluminaţi în condiţii normale de temperatură şi presiune, amestecul trebuie să posede un $pH = 11,8$. Această condiţie, aşa cum s-a demonstrat în cercetările noastre [3.5; 3.6], poate fi ignorată în circumstanţele tratării cenuşilor în cîmpuri electromagnetice de înaltă frecvenţă (CIF) cînd, datorită măririi polarizării induse şi de orientare şi temperaturii ridicate, se pot forma aluminaţi de calciu şi bariu la un pH mai redus.

Problema reducerii pH-ului sub 8 prezintă un interes major sub aspect tehnico-economic pentru evitarea coroziunii la elementele din beton din cenuşă fără ciment, armate cu fibre obişnuite din sticlă [3.7]. În aceste circumstanţe se crează concomitent două avantaje şi anume posibilitatea armării produselor şi prefabricatelor din beton de cenuşă fără ciment întărite în CIF şi eliminarea utilizării fibrelor speciale din sticlă, ca în cazul prefabricatelor din ciment.

3.3. SISTEMUL $CaO-H_2O$

Acest sistem (fig. 3.7) intervine în special în procesele de hidratare a varului utilizat ca activator al cenuşilor, fie la cimenturile cu adaos de cenuşă fie la betoanele fără ciment.

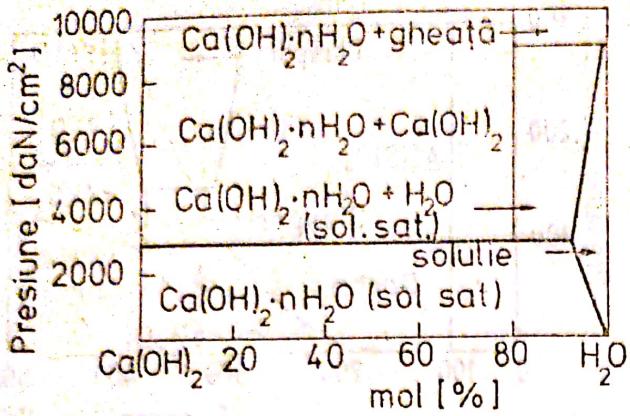


Fig. 3.7

Interacțiunea dintre CaO și H_2O se desfășoară în 3 stadii distincte și anume:

— absorbția apei în structura poroasă a CaO cu formare de $CaO \cdot 2H_2O$;

— reacția dintre CaO și H_2O absorbită, după ecuația:

$$CaO \cdot 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2O \qquad (3.1)$$

— cristalizarea $Ca(OH)_2$ din soluție.

Curbele de solubilitate ale CaO și $Ca(OH)_2$ sînt în dependență de temperatură (fig. 3.8,*a*) și de *p*H-ul soluției (fig. 3.8 *b*).

Pentru mărirea solubilității CaO în cercetările noastre ([3.2; 3.4; 3.5] s-a aplicat procedeul convergent al tratării în CIF care, prin efectele de polarizare, determină o creștere considerabilă a solubilității (fig. 3.8 *b*) fenomen exploatat în obținerea de produse și prefabricate din beton de cenușă fără ciment [3.2; 3,4].

În cercetările noastre recente [3.7] s-a căutat să se utilizeze ca activator CaO nestins în locul $Ca(OH)_2$ hidratat în praf și aceasta justificat de două motive, și anume:

— valorificarea căldurii de hidratare a CaO pentru încălzire inițială a sistemului cenușă-var-apă urmată de tratarea în CIF cu consum redus de energie;

— preț de cost și energie înglobată mai reduse CaO decît la $Ca(OH)_2$.

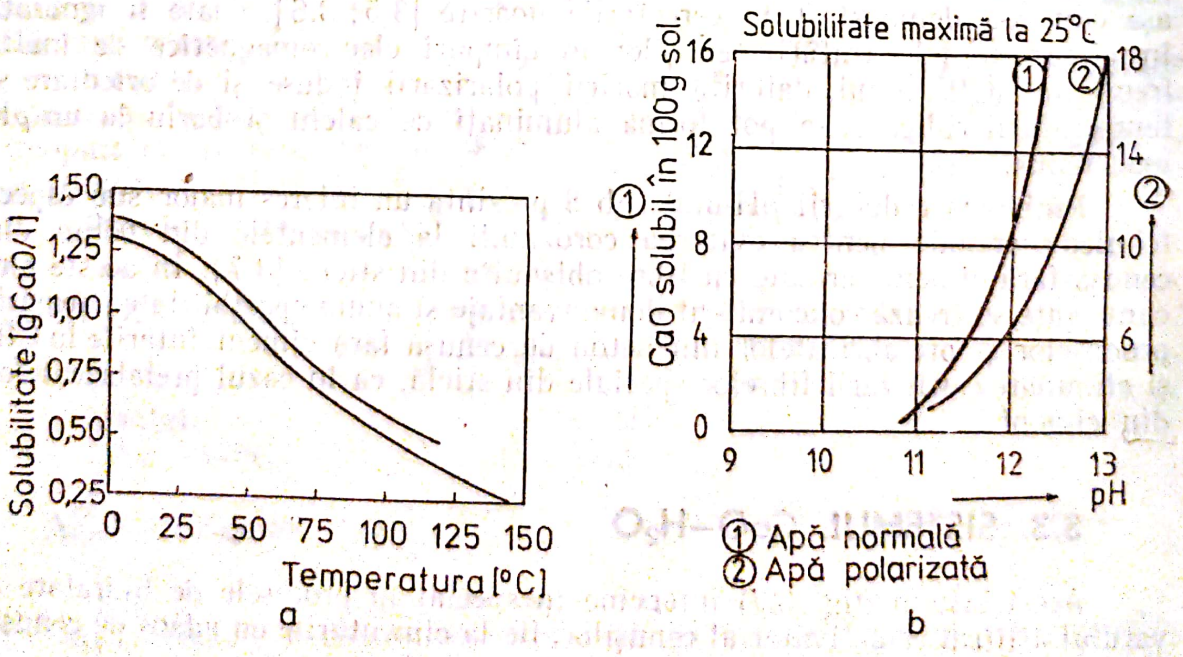


Fig. 3.8

Avînd în vedere compoziția chimică complexă a cenușilor de la CTE, în prezența diverșilor actori convergenți și aditivi, curbele de solubilitate a CaO se modifică în funcție de influența cumulativă sau antagonistă a diferiților parametri, conținutul în SiO_2, Al_2O_3, K_2O, Na_2O, regimul de tratare termică, polarizare indusă, polarizare de orientare etc.

3.4. SISTEMUL $CaO-SiO_2-H_2O$

După cercetările lui J.M. Butt și L.N. Roșcovici [3.8] reacțiile chimice în sistemul $CaO—SiO_2—H_2O$ sînt complexe datorită fenomenelor de hidratare-hidroliză în urma cărora se formează faze cristaline și coloidale, atît simultan, cît și succesiv. Apariția fazei coloidale este generată de chemosorbție și de atracția electrostatică dintre particulele încărcate, electropozitiv, între care predomină ioni de Ca^{2+} și particulele electronegative de SiO_3^{2-} (H_2SiO_3 disociat parțial).

Flint și Wells [3.9] au efectuat cercetări sistematice asupra sistemului $CaO—SiO_2—H_2O$ la temperaturi pînă la 30°C, studiind reacțiile dintre $SiO_2 . nH_2O$ și $CaO.H_2O$ în stare coloidală luate în diverse raporturi (fig. 3.9).

Studiul reacțiilor între componenții acestui sistem au un rol esențial pentru elucidarea proceselor de hidratare și întărire a silicaților de calciu în condiții obișnuite și speciale de întărire, atît pentru cimenturile cu adaos de cenușă cît, mai ales, pentru betoanele din cenușă fără ciment activate cu var [3.2; 3.7].

După concepția lui Flint și Wells liniile corespunzătoare punctelor *1,2,3,4* din fig. 3.9 reprezintă curbele de echilibru între faza solidă formată pin soluția de bază și soluția finală cu care rămîne în contact. Panta acestor

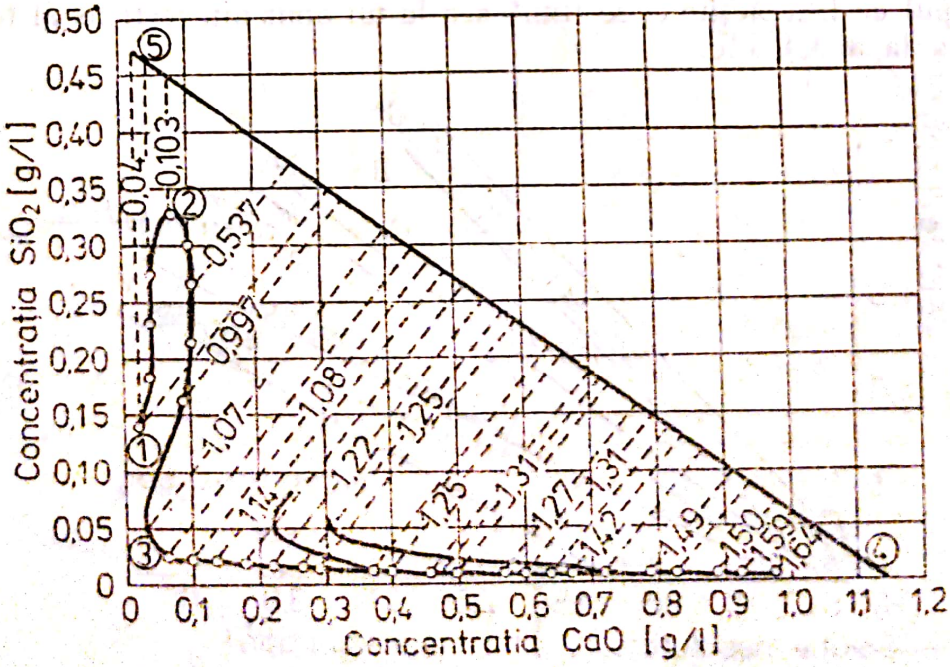


Fig. 3.9

curbe interesează numai parţial cinetica reacţiilor dintre SiO_2 din cenuşă şi CaO utilizat ca activator, întrucît pentru punctul *1* raportul între CaO/SiO_2 poate fi de la 2:1 pînă la 3:1 şi este tipic pentru componenţii C_2S şi C_3S prezenţi în cimentul portland.

Acest raport poate apărea în mod excepţional în sistemul cenuşă-var prin folosirea unor cantităţi excesiv de mari (peste 25% var), fapt ce s-a dovedit ineficient din punct de vedere tehnic şi economic [3.10].

Punctul *2* în schimb este util pentru reacţia dintre SiO_2 din cenuşă şi CaO, întrucît raportul între $CaO/SiO_2 = 0,5$ determinînd formarea componentului $C_{0,5} \cdot Saq$, iar în punctul *3* coexistă în echilibru două faze solide, $C_{0,5} \cdot Saq$—CSH cu soluţia lichidă de bază.

Variaţia continuă a compoziţiei fazelor solide pe parcursul evoluţiei curbei de echilibru atestă posibilitatea formării soluţiilor solide între diverşi hidrosilicaţi de calciu.

Cercetările cu radiaţii X aduc date noi care par a infirma structura silicaţilor de calciu determinată de cei doi autori. În acest context nu se confirmă formarea compusului cu raportul molar $CaO/SiO_2 = 0,5$ adică $Ca_{0,5} \cdot Siaq$. Compusul respectiv după opinia noastră, fiind puţin bazic, permite grupărilor SiO_4^{4+} să polimerizeze cu formare de silicaţi mai complecşi. Un studiu mai detaliat şi mai aproape de realitate asupra sistemului în cauză a fost efectuat de Kuhl şi Nachen [3.11], care au cercetat fazele solide posibile de formare în funcţie de concentraţia CaO şi a SiO_2 (fig. 3.10).

Punctele *3* şi *4* din fig. 3.9 nu sînt semnificative pentru reacţia dintre SiO_2 din cenuşă şi CaO folosit ca adaos, întrucît, dacă fiind insuficienta cantităţilor de CaO, formarea compuşilor $C_2SH_n + Ca(OH)_2$, specifici întăririi cimenturilor, nu apar în acest caz aşa după cum rezultă şi din fig. 3.10.

Concluziile studiului efectuat de Flint şi Wells sînt discutabile din mai multe considerente; nu analizează compoziţia fazei lichid, nu iau în consideraţie tipul de interacţiune, se limitează la un domeniu restrîns al temperaturii (pînă la 30°C), etc.

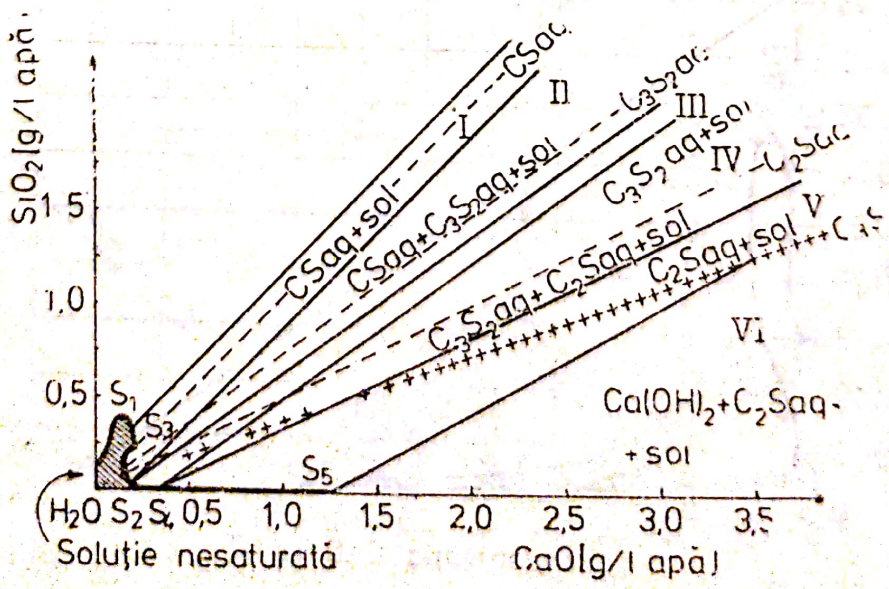


Fig. 3.10

Din fig. 3.10 se constată că, în funcție de concentrația CaO în soluție atît la hidratarea cimenturilor cu sau fără cenușă, cît și a cenușilor activate cu var pot apărea diverși hidrosilicați de calciu al căror raport între CaO/SiO_2 oscilează între 1 și 2. Variația continuă a fazelor solide de silicați este dependentă de concentrația CaO, fapt sesizat de Taylor și Kalousek [3.12; 3.13].

Discuții multiple s-au purtat în legătură cu natura legăturilor chimice și fizice dintre CaO și SiO_2 în structura hidrosilicaților de calciu.

În final s-a acceptat teza conform căreia CaO suplimentar face parte din structura hidrosilicaților și nu poate coexista ca fază adsorbită fizic, în special la betoanele cu cenușă, întrucît raportul CaO/SiO_2 este diminuat prin creșterea conținutului SiO_2 prin contribuția adaosului de cenușă.

După cercetările efectuate de noi [3.15] la un raport $CaO/SiO_2 = 0,5$ se poate admite că întreaga cantitate de CaO este legată sub formă de HSC întrucît pe curbele DTA și TG lipsește efectul endoterm specific descompunerii $Ca(OH)_2$ cu punere în libertate a grupelor oxidirice OH (fig. 3.11).

La un raport $CaO/SiO_2 > 1$ există șansa ca o parte din CaO să nu fie legată în CSH rămînînd liber fapt pus în evidență atît prin analizele termodiferențiale (fig. 3.12), cît și prin difracția cu raze X (fig. 3.13).

În alternativa operării cu raporturi variabile între CaO/H_2O și SiO_2/H_2O în urma reacțiilor în cadrul sistemului $CaO—SiO_2—H_2O$ se pot atinge anumite stadii de echilibru, fapt ce determină diversitatea produselor de hidratare caracteristici fiecărui domeniu de echilibru. Din aceste considerente stabilirea formulei compușilor de hidratare a componenților C_3S, C_2S a fost mult controversată. Este plauzibil ca în funcție de raportul apă/ciment +

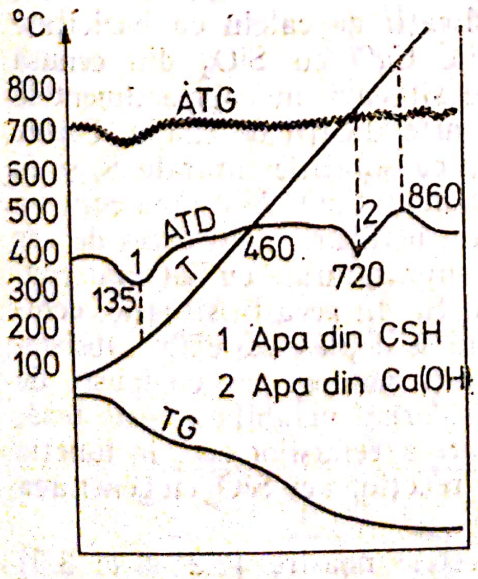


Fig. 3.11

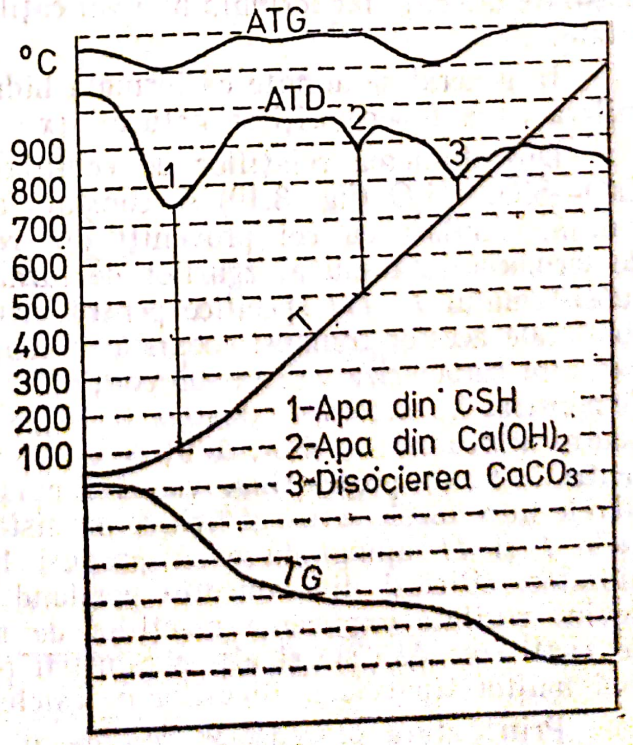


Fig. 3.12

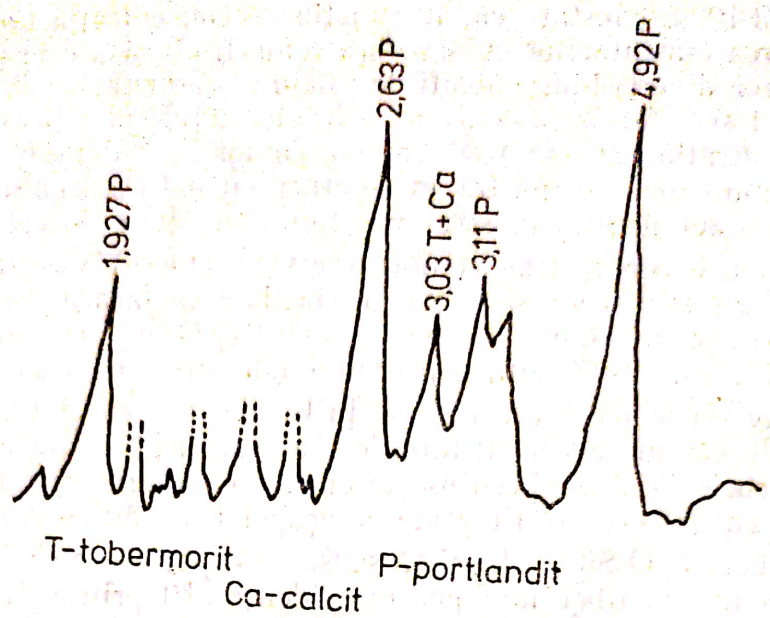


Fig. 3.13

+ cenușă, respectiv apă/cenușă și var, compușii de hidratare să fie diferiți și astfel unii cercetători să obțină geluri tobermoritice cu raporturi variabile între CaO și SiO_2 în structura hidrosilicaților.

În plus, faptul că pe diagrama ATD există un domeniu larg de temperatură la care se deshidratează C_xSH atestă că apa este reținută cu forțe de intensitate diferite, iar formula hidrosilicaților nu poate fi determinată cu exactitate.

În general se admite că formula hidrosilicaților este de tipul C_xSH_n similară cu a tobermoriților naturali ($x = 1...2$ și $n = 2...4$).

Din studierea relațiilor de echilibru prezentate în diagrama ternară $CaO—SiO_2—H_2O$ (fig. 3.10) se constată că silicații de calciu cu bazicitate redusă, similari cu cei proveniți din reacțiile CaO cu SiO_2 din cenușă de termocentrală sau ai zgurilor de furnal, se situează în compartimentele subsistemului *I—III* specifice pentru meta și ortosilicații de calciu. Fazele solide ale acestor compuși coexistă în echilibru cu soluțiile saturate S_2 și S_3 care sînt caracterizate printr-un conținut diminuat în CaO. Așa după cum s-a demonstrat în cercetările noastre [3.15], în cazul utilizării unui exces de var pentru activarea cenușilor, soluțiile pot deveni suprasaturate cu CaO, iar concentrația finală poate stinge valoarea punctului S_4. În această situație, echilibrele între fazele solide și lichide ale sistemului se deplasează către subsistemele *I* și *II* ajungîndu-se la produși hidratați analogi cu compușii de hidratare silicioși din cimentul portland. Considerînd valabilă această teză, devine posibilă explicarea reacțiilor de activare a cenușilor care în funcție de cantitatea de CaO și alți parametrii poate reacționa cu SiO_2 cu generarea mai multor tipuri ale silicaților de calciu.

Prin natura procedeelor descrise în brevetele noastre [3.2; 3.4; 3.5] axate pe betoane din cenușă fără ciment interesează în special studiul siste-

mului $CaO—SiO_2—H_2O$ la temperaturi între 70—90°C. Investigaţiile efectuate de mai mulţi cercetători [3.16; 3.17; 3.18] au demonstrat că la temperaturi sub 100°C nu apar compuşi noi în raport cu cei care se formează la temperaturi normale şi care sînt prezentaţi în fig. 3.14.

Majoritatea cercetărilor au identificat la aceste temperaturi tobermoriţi semicristalini, respectiv hidrosilicaţi de calciu de tipul CSH *I* metastabili, care se transformă în timp în CSH *II* de forma C_xSH_n (x=1,7—2) la un raport CaO/SiO_2 = = 1,5.

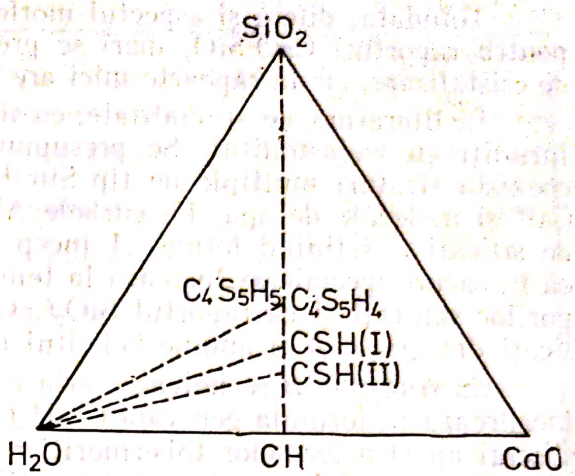


Fig. 3.14

În sistemul cenuşă—CaO—H_2O supus întăririi convergente după procedeul nostru [3.2] raportul CaO/SiO_2 activ este mai redus decît 1,5, însă din cauza solubilităţii mari a CaO prin tratare în CIF se pot forma tobermoriţi de tipul CSH *I* în faza iniţială şi care, la temperatura specifică acestui tratament, se transformă în CSH *II*. Acest compus cristalizează rapid în tobermoriţi reticulari specifici tipului 11,3 Å.

Hidrosilicatul CSH *I* se pune în evidenţă prin liniile specifice din spectrele de raze X (fig. 3.15). Aşa cum arată Teoreanu [3.19] între planele de bază se constată o distanţă x variabilă în dependentă de raportul CaO/SiO_2. Astfel la raporturi CaO/SiO_2 = 0,8, x = 13...14 Å, pentru CaO/SiO_2 = 1, x = 12...12,5 Å, iar pentru CaO/SiO_2 = 1,5, $x \cong 10$ Å.

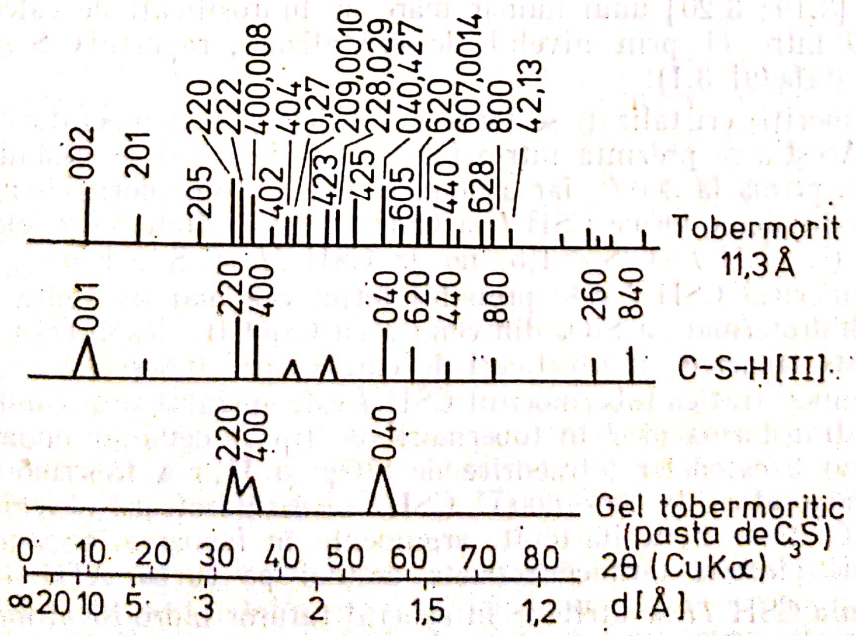


Fig. 3.15

Totodată, diferă și aspectul morfologic al hidrosilicaților de calciu care pentru raporturi CaO/SiO_2 mari se prezintă sub formă de fibre cu tendință de cristalizare, iar la rapoarte mici are aspectul de foițe de grosimi micronice.

În literatura de specialitate, cu simbolul *A* se notează silicați de calciu înrudiți cu wolastonitul. Se presupune că în structura acestui component coexistă straturi multiple de tip $Si(OH)_2^{2-}$, între care se intercalează ioni de Ca^{2+} și molecule de apă. Pe curbele ATD pierderea apei pentru unele tipuri de silicați aparținînd formei *A* încep aproximativ la 200°C. Ținînd seama că în cazuri speciale se lucrează la temperaturi pînă la 100°C în prezența vaporilor saturați și că raportul $SiO_2CaO<1$ apare posibilă formarea a doi silicați din grupa *A* și anume nekoitul ($C_3S\ H_8$) și okenitul (CS_2H_2).

Cu simbolul *B* se notează seria combinațiilor de silicați de calciu care se încadrează în formula generală C_xSH_n($x=1...1,7$ și $n=0,5...2$). Acest tip de silicați aparțin formelor tobermoritice și sînt frecvent întîlnite la hidratarea silicaților de calciu sau în cazul reacțiilor în soluție dintre CaO și SiO_2 activ din cenușă. CSH—*B* ca și toți silicații de calciu hidratați se dezagregă în soluții acide, bazice și zaharoase cu separare de SiO_2 gelic. Bioxidul de carbon din atmosferă afectează structura de rezistență a CSH—*B* formînd cu $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ și SiO_2 amorf. Aceste reacții se sesizează și pe curbele ATD și ATG ale C_2SH—*B* format la hidratarea cimentului cu sau fără cenușă respectiv a betoanelor din cenușă fără ciment activate cu var în exces și întărite în CIF.

Existența C_2SH_n este posibilă exclusiv în soluții suprasaturate de $Ca(OH)_2$ întrucît, în caz contrar, se descompun sau se formează de la început hidrosilicați cu bazicitate mai redusă de tipul C_xSH_n($x<2$).

Hidrosilicații de tip tobermoritic CSH—*B* sînt cei mai importanți fiindcă intervin la hidratarea cimentului, a zgurilor de furnal și cenușilor de la CTE activate bazic. Denumirea de tobermoriți se atribuie, după cum s-a propus [3.19; 3.20] unui număr mare de hidrosilicați de calciu care se diferențiază între ei prin nivelul de cristalizare, raportul C/S și aspectul morfologic (tabelul 3.1).

Tobermoriți cristalizați se formează dificil și la temperaturi mai mari de 150°C. Acest a se prezintă într-o formă stratificată și se deshidratează în două trepte, prima la 300°C, iar a doua la 800°C. Tobermoriții semicristalini se prezintă în două forme CSH *I* și CSH *II* diferențiate între ele prin raportul C/S (la CSH *I*—C/S $\leqslant$ 1,5, iar la CSH *II*—C/S $\geqslant$ 1,5).

Tobermoritul CSH *I* este probabil forma cea mai frecventă care apare în reacția hidrotermală a SiO_2 din cenușă cu $Ca(OH)_2$. Raportul C/S variază pentru aceste tipuri de hidrosilicați de calciu între 0,8 și 1,5.

S-a demonstrat că tobermoritul CSH *I* este instabil și în condiții hidrotermale se transformă ușor în tobermorit de tip *A* denumit după grosimea fiecărui strat a catenelor tetraedrice de SiO_4^{4-} și 11,3 Å tobermorit.

La temperaturi de 500—600°C, CSH*I* se deshidratează devenind amorf, iar la 860°C trece în wollastonit, argumente în favoarea acestor afirmații le constituie efectele termice sesizate de noi pe curba ATD (fig. 3.11).

Formula CSH *II* se atribuie în general tuturor hidrosilicaților de calciu semicristalini cu C/S = 1...2.

Tabelul 3.1

Clasificare primară	Caracteristicile spectrului de raze X	Clasificare secundară	Compoziţie	Aspect la microscopul electronic
Tobermoriţi cristalini	Numeroase reflexii *h*, *k*, *l*, adesea apar 40...50 linii caracteristice	14 Å tobermorit (plombierit) 11,3 Å tobermorit (tobermorit) 9,3 Å tobermorit (riversaidit) 12,6 Å tobermorit (tacharanit) 10 Å tobermorit	$C_5S_6H_9$ $C_5S_6H_5$ C_5S_6H ($x < 2$)	Plăci late sau tablete, de obicei octaedrice, mai rar fibre
Tobermoriţi semicristalini	Roentgenogramele conţin 6—12 linii, care includ în principal reflexii *h*, *k*, sau *h*, *k*, *o*. Reflexii de bază 9—14 Å	C—S—H (I) C—S—H (II)	$CaO/SiO_2 < 1,5$ $CaO/SiO_2 \geqslant 1,5$	Folii încreţite De obicei fibre
Tobermoriţi aproape amorfi	Reflexii slabe cu 1...3 linii *h*, *k* sau benzi (la aproximativ 3,05 Å; 2,8Å; 1,8 Å)	Gel tobermoritic (constituent principal şi alte faze)	CaO/SiO_2, probabil întotdeauna este $\geqslant 1,5$	Plăcuţe neregulate ca formă sau folii şi fibre

Aceşti tobermoriţi pot apărea în condiţii de reacţie normale sau hidrotermale atît la hidratarea cimentului, cît şi în procesele de activare a cenuşilor, zgurilor etc. cu CaO în exces.

Din punct de vedere morfologic pentru CSH*II* este dificil de definit forma exactă — foi ondulate sau răsucite în tuburi, fibre subţiri, fulgi fibroşi etc. — din cauza variabilităţii condiţiilor de formare şi de raportul C/S.

Tobermoriţii amorfi aparţin gelurilor de hidrosilicaţi de calciu (tobermoriţi gelici) şi apar în urma reacţiilor cu apă a componenţilor silicoşi C_3S şi C_2S în condiţii normale. În fond tobermoriţii amorfi sînt un amestec variabil de geluri şi microcristale pentru care raportul $C/S \geqslant 1,5$.

Forma morfologică a tobermoriţilor amorfi este variabilă fiind dependentă de raportul C/S, S/H, temperatură etc.

Pentru explicarea morfologiei diferenţiate a gelurilor tobermoritice, Taylor [3.12], Grudemo [3.21] iau în considerare analogia structurală cu a tobermoritului 11,3 Å cu menţiunea că la primul catenele tobermoritice sînt substituite parţial sau total cu grupe hidroxilice. Aceste grupări sînt plasate în stratul central de CaO_2^{2-} (fig. 3.16, 3.17) analog cu structura argilei de tip haloisilic [3.19].

Stratul central de CaO_2^{2-} posedă pe o faţă grupări condensate OH iar pe faţa opusă catene tritetraedrice. Catenele tritetraedrice pot fi parţial sau complet substituite cu grupele OH. Acest mod de ordonare şi de substituire

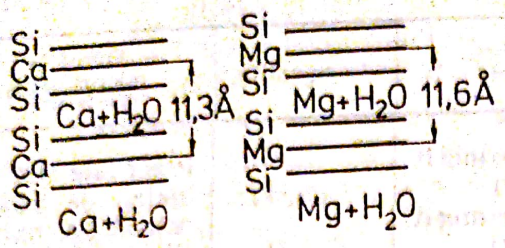


Fig. 3.16

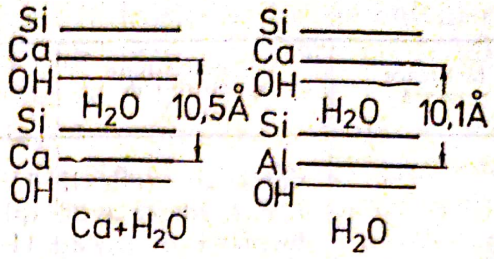


Fig 3.17

a unor grupe cu altele explică atît diversitatea formelor morfologice a tobermoriților, cît și creșterea distanțelor interplanetare de la 9,3 Å la 14 Å.

În funcție de numărul tetraedri SiO_4^{4-} substituiți cu gruparea CaO_4^{4-} rezultă tobermoriți cu un grad diferențiat de cristalinitate. În ipoteza substituției totale structura cristalină se transformă integral în structură amorfă.

Aceste considerații sînt deosebit de importante pentru dirijarea formării structurii de rezistență a produselor din beton de cenușă activate conform procedeelor convergente [13.2, 13.4].

În condițiile specifice procedeului de tratare în CIF în funcție de o multitudine de factori de echilibru al sistemului (raportul C/S, raportul

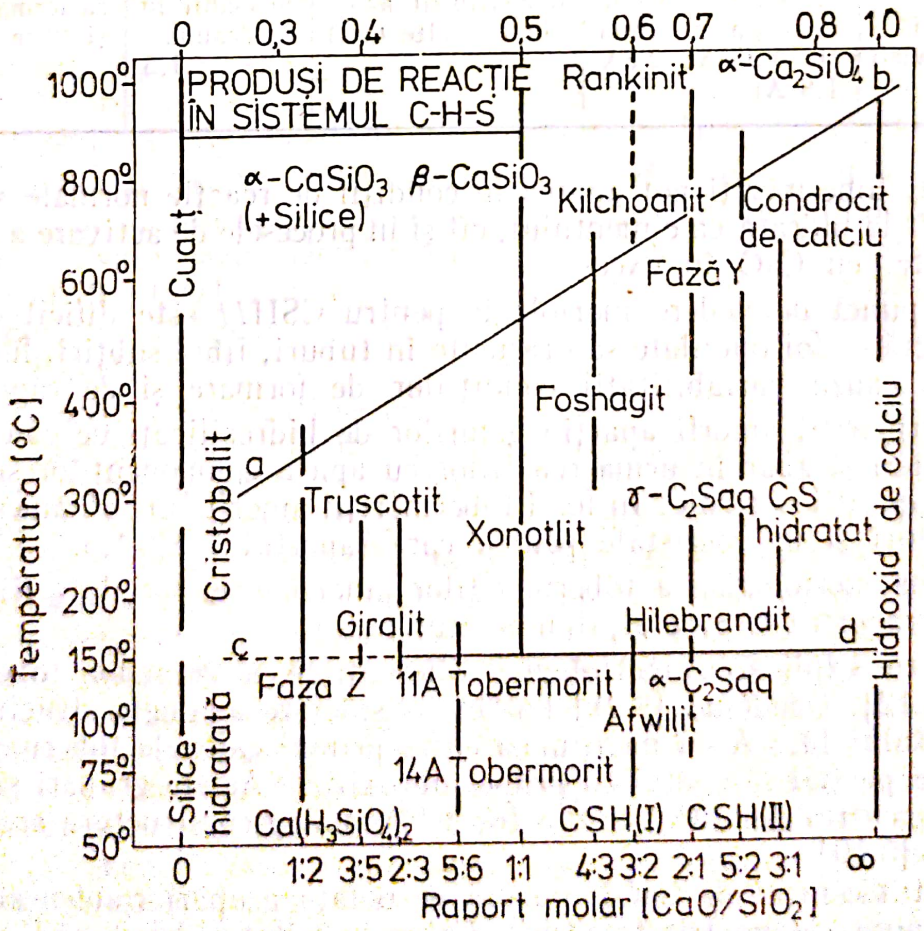


Fig. 3.18

apă/solid, intensitatea efectului de polarizare indusă şi de orientare, temperaturi de lucru etc.) pot coexista diverse faze solide ale CSH.

În ceea ce priveşte hidratarea SiO_2 din cenuşă soluţia S_5 poate suferi transformări de concentraţie în urma reacţiei CaO cu Al_2O_3 şi Fe_2O_3.

I.M. Butt [3.22] este de părere că CSH—*B* care posedă un raport (C/S intermediar) fiind în fond o soluţie solidă, hidrosilicaţii de calciu pot chemosorbi $Ca(OH)_2$ întrucît silicaţii din această serie au o structură stratificată.

Sistemul $CaO—SiO_2—H_2O$ a fost studiat şi la temperaturi mai ridicate în funcţie de raportul molar C/S.

Cele mai noi date referitoare la fazele de hidrosilicaţi la diverse temperaturi sînt prezentate în fig. 3.18 şi 3.19 în lumina cercetărilor lui Harker [3.23] şi Roy [3.24].

Se poate afirma că la încălzirea pînă la circa 150°C predomină fazele tobermoritice analizate anterior în timp ce la temperaturi mai ridicate sînt prezente şi alte faze ale hidrosilicaţilor de calciu, ca de exemplu girolit şi hilebosadit.

Aceste faze se pot găsi, în particular, în cazul autoclavizării produselor din cenuşă şi var sau din ciment cu adaosuri hidraulice, participînd aditiv cu tobermoriţii la formarea şi ameliorarea structurii de rezistenţă.

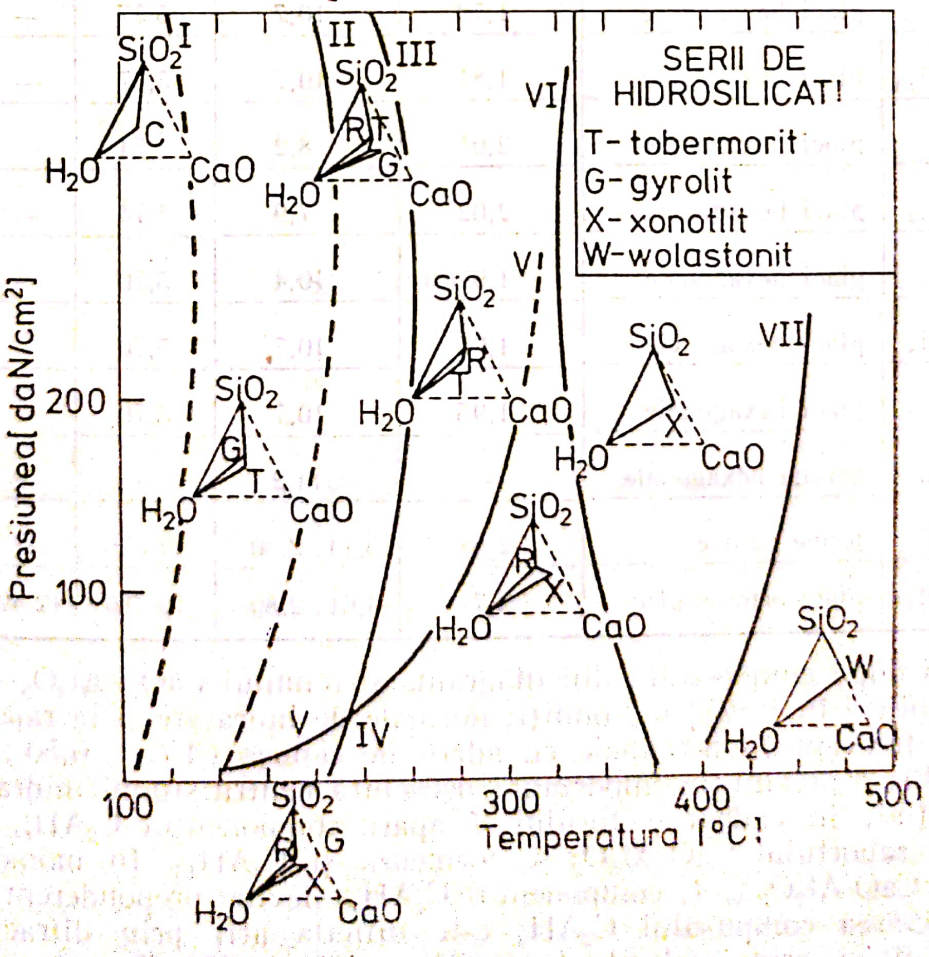


Fig. 3.19

La temperaturi mai mari de 200°C pentru întărirea produselor pe bază de cenușă și var, în condițiile actuale ale tehnicii și tehnologiei, sistemul prezintă un interes practic minor din cauza ineficienței economice și dificultăților tehnologice.

3.5. SISTEMUL $CaO-Al_2O_3-H_2O$

În structura de rezistență a betoanelor din cenușă cu sau fără ciment apar pe lîngă hidrosilicații de calciu (3.4) și hidroaluminații de calciu ca rezultat al reacțiilor dintre Al_2O_3, CaO și H_2O. Tipurile principale de aluminați de calciu testați cu cele mai moderne mijloace de investigație (difractometrie, derivatografie, microscopie electronică etc.) sînt redate în tabelul 3.2.

Tabelul 3.2

Compoziție	Morfologie	Densitate	Interferența caracteristică în spectrul X (Å)	Dimeniunile celului eîementare *E* sau ale elementului *S* în Å		
1	2	3	4	*a*	*b*	*c*
$\alpha-C_4AH_{19}$	plăci hexagonale	1,79	10,7	5,77	—	64,08(*E*)
$\alpha_2-C_4AH_{19}$	plăci hexagonale	1,81	10,7	5,77	—	21,37(*E*)
$\alpha-C_4AH_{13}$	plăci hexagonale	2,01	8,2	5,74	—	8,2(*S*)
$\beta-C_4AH_{13}$	plăci hexagonale	2,02	7,9	5,74	—	7,92(*S*)
$\beta-C_2AH_8$	plăci hexagonale	1,97(8)	10,4	5,70	—	10,4(*S*)
$\alpha_1-C_2AH_8$	plăci hexagonale	1,95	10,7	5,70	—	10,7(*S*)
$\alpha_2-C_2AH_8$	plăci hexagonale	1,95	10,7	5,70	—	10,7(*S*)
CAH_{10}	prisme hexagonale	—	14,2	—	—	—(*E*)
C_3AH_6	forme cubice	2,52	5,14; 2,30	12,576	—	8,90(*E*)
$C_4A_3H_3$	plăci ortorombice	2,71	3,61; 2,80	12,780	12,42	

Așa după cum rezultă din diagrama sistemului $CaO-Al_2O_3-H_2O$ (fig. 3.20) stabilită în [3.25] în condiții normale de hidratare și la raporturi *A/C* utilizate frecvent în betoanele cu adaos de cenușă (*A/C* = 0,50...0,75) sectoarele *4* și *5* prezintă o importantă deosebită pentru studiul hidratării C_3A.

Inițial, în cadrul sectorului *4* apare componentul C_2AH_8, apoi prin creșterea raportului CaO/Al_2O_3 se formează și C_4AH_{13}. În momentul cînd raportul $CaO/Al_2O_3 \geqslant 4$, componentul C_4AH_{13} devine preponderent în sistem iar detectarea compusului C_2AH_8 este dificilă atît prin difracția radiațiilor X cît și prin analizele termodiferențiale [3.26]. Pe măsura creșterii

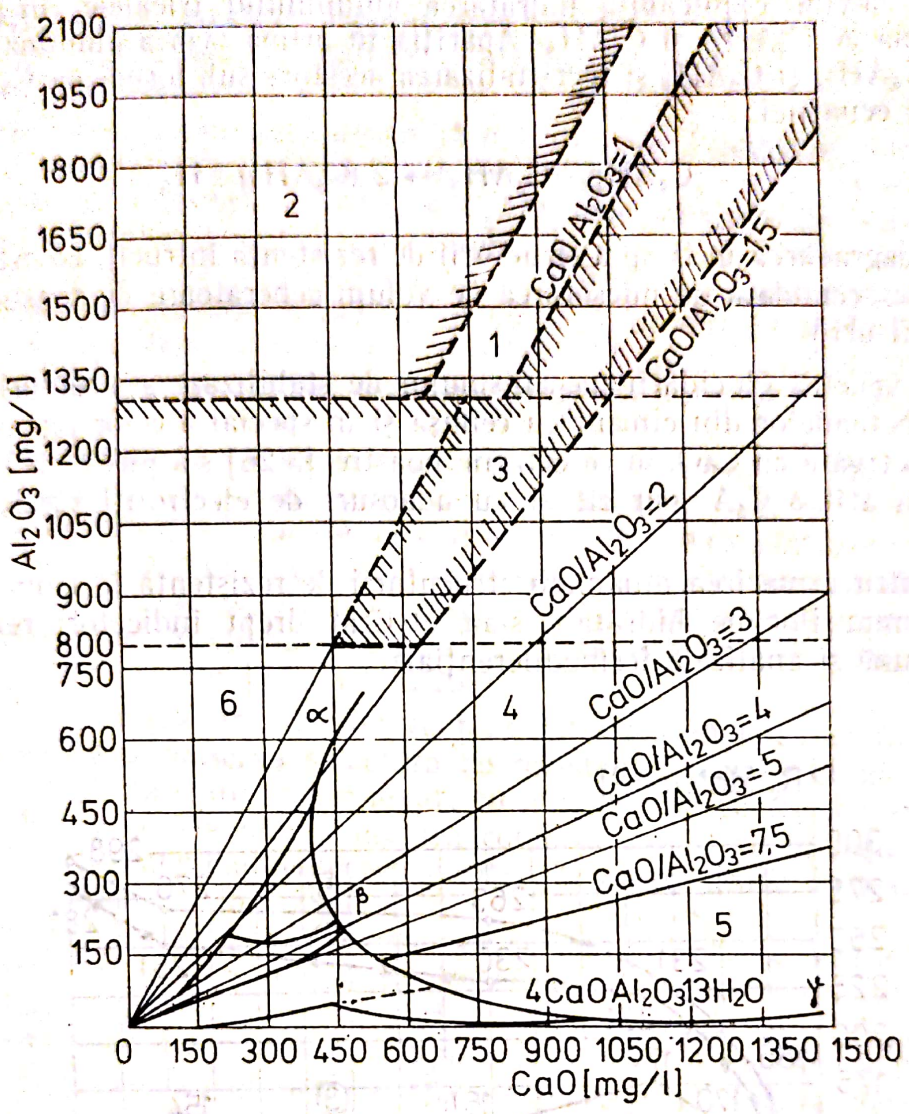


Fig. 3.20

raportului CaO/Al_2O_3 se creează condiţii pentru apariţia componentului C_3AH_6. Acest compus este specific pentru sectorul *5* delimitat de dreapta raportului $CaO/Al_2O_3 = 7,5$ şi curba β—γ.

În acest sector din soluţie rezultă iniţial C_3AM_4 hexagonal, apoi C_3AH_6 cubic, stabilitatea primului compus fiind în funcţie de concentraţia ionilor de calciu din sistem.

Din analiza sectoarelor *4* şi *5* ale sistemului $CaO—Al_2O_3—H_2O$ se deduce posibilitatea coexistenţei mai multor faze ale hidroaluminaţilor de calciu, şi anume: C_4AH_{13}, C_2AH_8 şi C_3AH_6. Dintre aceste faze stabilitatea maximă o prezintă compusul cu solubilitate minimă C_3AH_6 iar celelalte faze fiind metastabile se transformă cu timpul în C_3AH_6.

Luînd în considerare raportul mare CaO/Al_2O_3, specific sectorului 5 şi teoria topochimică a hidratării, datorită mobilităţii ridicate a ionilor de calciu, aceştia trec repede în soluţie, determinînd o suprasaturare în calciu. În aceste

condiţii devine explicabilă hidratarea aluminiului tricalcic, în prima fază sub formă de C_4AH_{13} şi C_2AH_8. Apariţia în prima fază a aluminaţilor hexagonali C_4AH_{13} şi C_2AH_8 şi recristalizarea acestora sub formă de C_3AH_6 cubic conform ecuaţiiei:

$$C_4AH_{13}+C_2AH_8 \rightarrow 2\ (C_3AH_6)+H_9 \qquad (3.2)$$

explică degradarea în timp a structurii de rezistenţă întrucît, această transformare este secundată de micşorarea de volum generatoare de tensiuni interne şi microfisuri.

În vederea elucidării mecanismului de stabilizare a structurii de rezistenţă a betoanelor din ciment cu cenuşă şi în special a celor din cenuşă fără ciment activate cu CaO, în cercetările noastre [3.26] s-a plecat de la studierea hidratării atît a C_3A pur cît şi cu adaosuri de electroliţi $CaCl_2$ şi $CaSO_4$ (v. §3).

Pentru urmărirea dinamicii strucuturii de rezistenţă în timp şi evidenţierea compuşilor de hidratare s-au utilizat drept indicatori rezistenţa la compresiune şi analizele termodiferenţiale.

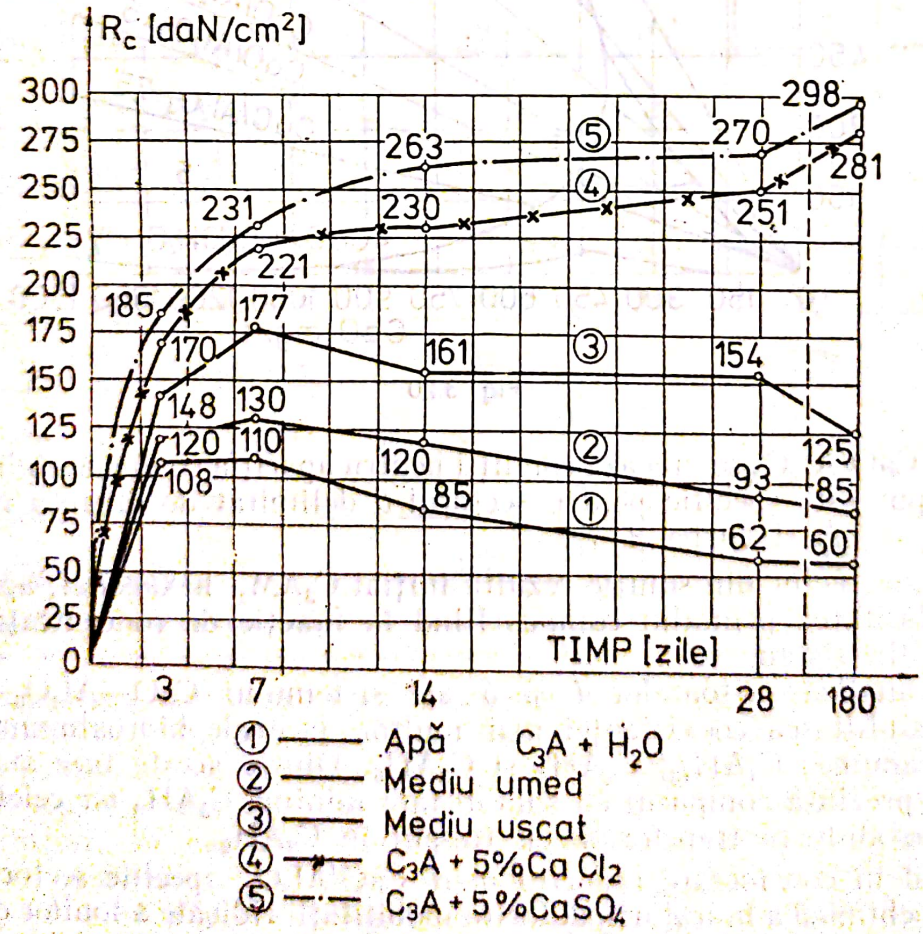


Fig. 3.21

În fig. 3.21 se prezintă variația rezistențelor la compresiune în funcție demediul de conservare și natura electrolitului utilizat ($CaCl_2$, $CaSO_4$). Se constată următoarele:

— mediul optim de păstrare a C_3A hidratat care asigură în mare măsură conservarea structurii de rezistență, îl constituie aerul uscat. În aceste condiții stabilitatea compușilor C_4AH_{13} și C_2AH_8 este maximă, datorită concentrației mari a ionilor de calciu care rămîne în produs, frînînd reacția (3.2). La păstrarea în apă, prin difuzia ionilor de Ca^{2+}, scade concentrația acestor ioni din produsul hidratat (C_3A) facilitînd transformarea C_2AH_8 și C_4AH_{13} în C_3AH_6 cu degradarea structurii de rezistență și durabilitate (v. fig. 3.21);

— probele păstrate în aer umed se comportă intermediar între apă și aer uscat;

— în concordanță cu aceste constatări experimentale justificate și teoretic se pot explica discrepanțele vitezelor de întărire și de scădere a rezistențelor a C_3A în funcție de mediu. de conservare. Aceste constatări nu se extrapolează și asupra cimenturilor cu cenușă sau asupra betoanelor din cenușă fără ciment, întrucît se modifică în măsură condiderabilă cinetica de formare a hidroaluminaților de calciu în special prin tratarea în CIF conform procedeelor brevetate de noi [3.2, 3.4; 3.26].

În circumstanțele în care nu se face întărirea în CIF, ci în condiții obișnuite, pentru a conserva structura de rezistență, s-au efectuat cercetări pe probe din C_3A păstrate în aer uscat, cu adaosuri de $CaCl_2$ și $CaSO_4$ (fig. 3.21). Rezultatele atestă opinia noastră conform căreia pe întregul parcurs al încercărilor, rezistențele evoluează pozitiv, la aceste probe nu s-au sesizat degradări de rezistență în timp.

Conservarea structurii de rezistență și durabilitate se poate explica dacă se ține seama că în prezența celor doi electroliți se formează complecși: $C_3A_3CaSO_4H_{32}$ (hidrotrisulfaoluminatul tricalcic-etringit) și $C_3A_{13}CaCl_2H_{30}$ (hidrotricoloraluminatul tricalcic). După opinia noastră exprimată în [3.26] confirmată și de alți cercetători, acești complecși participă la consolidarea structurii de rezistență, iar prin apariția lor se evită, implicit, formarea compușilor C_2AH_8 și C_4AH_{13} cu transformările în C_3AH_6 urmate de egectele negative menționate.

Pentru a înțelege mecanismele de reacție și caracteristicile compușilor formați este necesară tratarea sistemelor CaO-Al_2O_3—$CaCl_2$—H_2O și CaO—Al_2O_3—$CaSO_4$—H_2O.

3.6. SISTEMELE CaO–Al_2O_3–$CaCl_2$–H_2O și CaO–Al_2O_3–$CaSO_4$–H_2O

Aceste sisteme prezintă interes întrucît la betoanele din cenușă fără ciment se utilizează $CaCl_2$ și $CaSO_4$ ca electroliți modifiacatori ai vitezelor de hidratare și întărire.

Principalele săruri complexe în cadrul acestor sisteme sînt:

— hidromonocloratul tricalcic (C_3H. $CaCl_2$ $10H_2O$) — sarea Friedel, se prezintă în două forme polimorfe α și β reversibile la 30°C.

Cercetările [3.27] atestă faptul că forma α cristalizează monoclinic și are celula elementară constituită din două pachete structurale, monoclinice de tipul $Ca_2Al(OH)_6^+$ iar forma β este trigonală, fiind alcătuită din șase pachete structurale. Pentru stabilitatea compusului între gurpările cationice $Ca_2Al(OH)_6^+$ și anionul de Cl^- se stabilesc forțele electrostatice iar cele două forme polimorfe se transformă reciprcc dup ecuațiile

$$2[Ca_2Al(OH)_6]^+ + 2[Cl(2H_2O)]^- \xrightleftharpoons{30°C} 6[Ca_2Al(OH)_6]^- + 6[Cl(2H_2O)]^- \qquad (3.3)$$

Hidromonocloratul tricalcic în contact cu ioni SO_4^{2-} și CO_3^{2-} suferă o substituție a anionilor de Cl^- totală sau parțială în funcție de cantitatea acestora. Cunoașterea posibilităților de substituție parțială sau totală este importantă întrucît intervine la cimenturile cu cenușă sau la betoanele din cenușă fără ciment la care se utilizează electroliți de tipul $CaSO_4$, $CaCO_3$ sau numai $CaSO_4$ care prin conservarea în aer se carbonatează.

La substituirea parțială se formează săruri complexe de forma:

$$C_3A \cdot 0{,}5\ CaCO_3 \cdot 0{,}5\ CaCl_2 \cdot H_n \text{ și } C_3 \cdot 0{,}5CaCl_2 \cdot 0{,}5CaSO_4H_{12}$$

iar prin substituirea totală:

$$C_3A \cdot CaCO_3 \cdot H_{11} \text{ respectiv } C_3H \cdot 3CaSO_4 \cdot H_{32}.$$

În literatura de specialitate [3.28] nu se cunoaște aportul diferențiat al acestor complexcși asupra caracteristicilor betoanelor. Pe baza cercetărilor noastre [3.26] s-a dedus că efectul optim asupra caracteristicilor betoanelor din cenușă fără ciment activate cu var și electroliți și întărite în CIF îl are adaosul de $CaCl_2$ în raport cu $CaSO_4$ și $CaCO_3$ (9§2.8).

Observația este reală dacă se ține seama de faptul că prin introducerea de $CaSO_4$ și $CaCO_3$ se formează complecși care cristalizează cu un număr mare de molecule de apă care tensionează structura de rezistență;

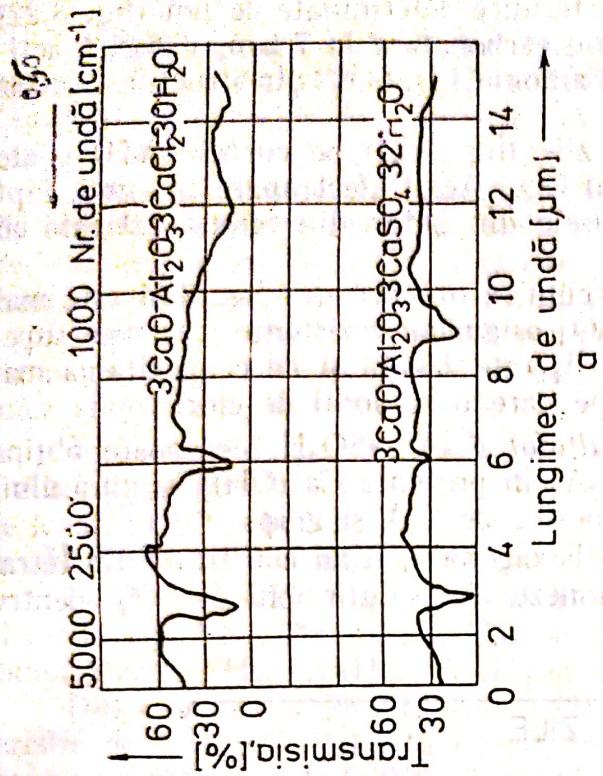
Hidrocloraluminatul tricalcic ($C_3A.3CaCl_2.H_{30}$) are o stabilitate mai redusă decît a $C_3A.CaCl_2H_{10}$ atît în soluții apoase, cît și cu temperatura, putînd suferi descompuneri totale;

Hidroaluminatul tricalcic trisulfatat ($C_3A.3CaSO_4.H_{32}$) este cunoscut sub denumirea de etringit sau sare Candlot-Michaelis.

În fig. 3.22 s-au trasat curbele ATD pentru C_3A cu 5% $CaSO_4$ și 5% $CaCl_2$ pe baza cercetărilor noastre [3.26]. Se observă o analogie foarte mare între analizele termice ale acestor sisteme, de unde se deduce și similitudinea structurală între cei doi compuși $C_3A.3CaSO_4.H_{32}$ și $C_3A.3CaCl_2.H_{30}$.

Aceste constatări sînt menționate și în [3.29] atît prin analitzele spectrale, cît și termice (fig. 3.23, *a*,*b*).

Curbele ATD din fig. 3.22 indică mai multe efecte endoterme specifice stadiilor de deshidratare a acestor compuși la 60°C, 120°C, 200°C, 320°C constatare ce atestă faptul că apa se găsește atît sub formă moleculară, cît și sub formă oxidrilică mai puternic legată în structura acestor compuși. Aceste date sînt confirmate și prin analiza aspectrală în infraroșu (fig. 3.23, *a*), apa oxidrilică fiind specifică benzii de adsorbție de la 2,8 μm în cea moleculară



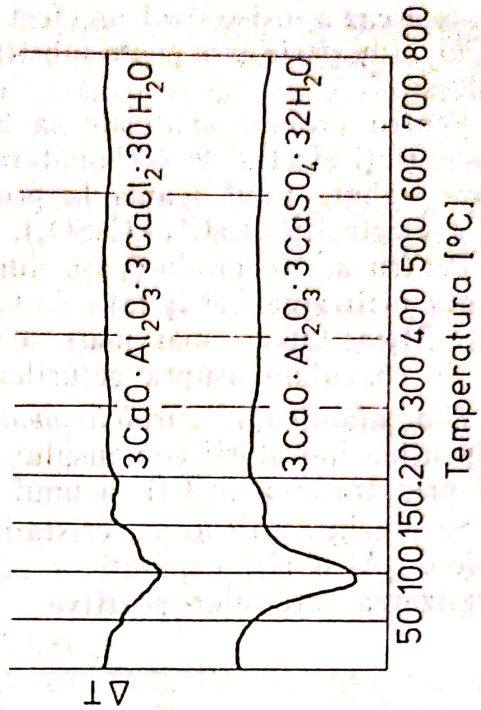


Fig. 3.23

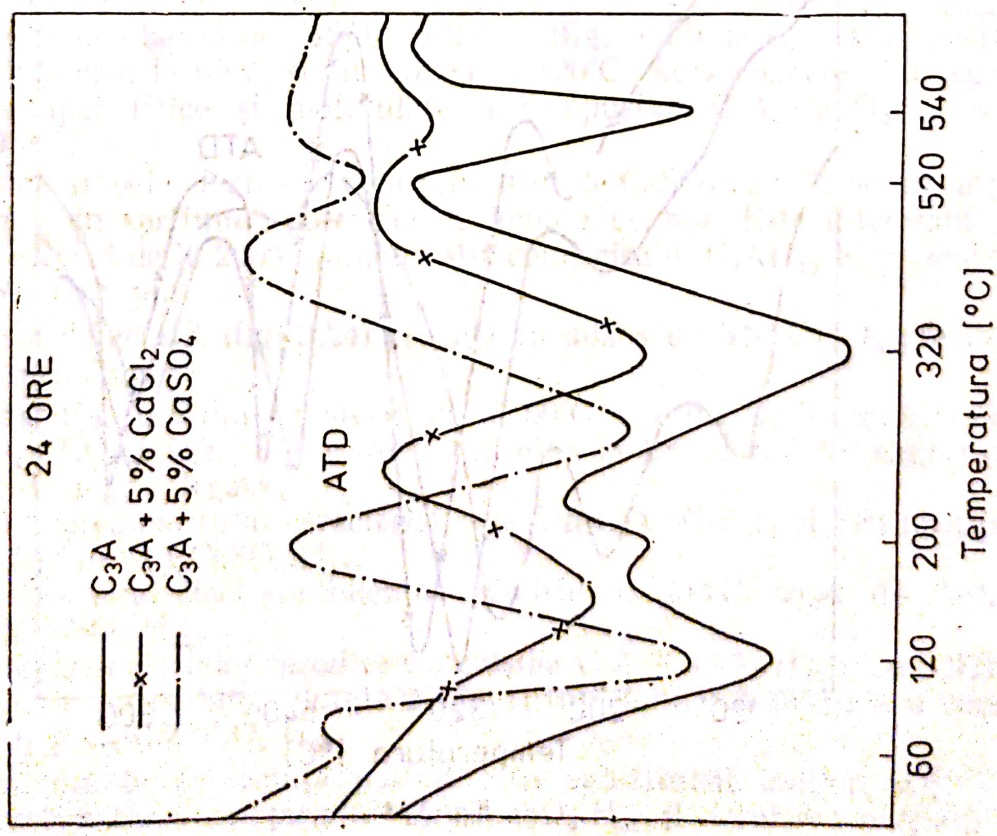


Fig. 3.22

de la 6.2 μm. Ca și în cazul analizelor termice determinate de noi (fig. 3.22) și în acest caz a fost sesizat un efect de decarbonatare la 7 μm, datorită acțiunii CO_2 atmosferic care poate substitui anioni Cl^- și SO_4^{2-} din structura acestor complecși.

Pentru probele analizate la 28 zile (fig. 3.24) pe curbele ATD poate fi evidențiați efectul de carbonatare al CO_2. Acest efect apare în timp, fapt de care trebuie ținut seama la produsele din beton din cenușă activate cu CaO și electroliți ($CaCl_2$+$CaSO_4$).

Pentru aceste produse așa după cum se observă din fig. 3.21 este mai eficientă utilizarea $CaCl_2$ față de $CaSO_4$ asigurînd rezistențe mecanice superioare. Eficacitatea mai mare a $CaCl_2$ este legată și de caapacitatea mai mare de coagulare asupra gelurilor pe care o au ionii de clor.

Hidroaluminatul tricalcic monosulfatat ($C_3A.CaSO_4H_n$) se poate obține atît în urma hidratării compusului $C_{12}A_7$ în prezența Ca $(OH)_2$ și ghipsului, cît și prin tratarea în CIF a unui amestec de C_3A și ghips.

Se prezintă sub formă cristalină hexagonală, fiind constituit din tetraedri de $Ca_2Al\ (OH)_6^+$ capabili să adiționeze din soluție ioni de SO_4^{2-} pentru neutralizarea sarcinilor pozitive.

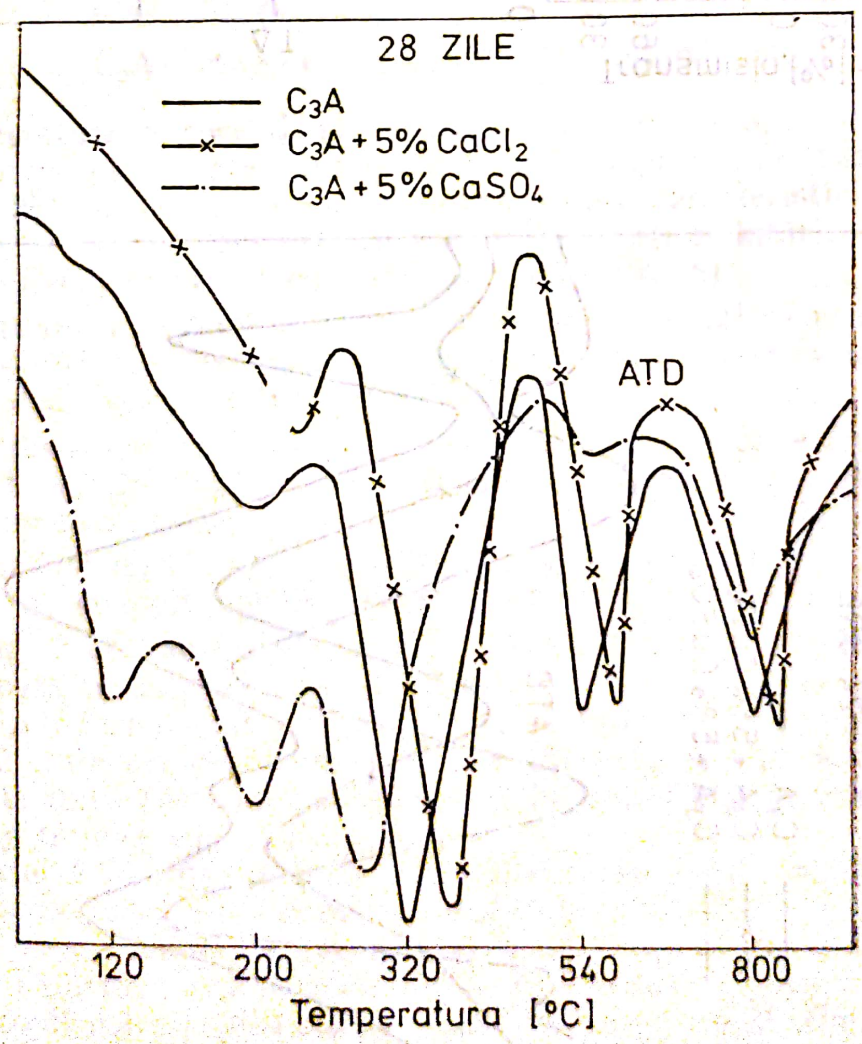


Fig. 3.24

Se ştie că atît $C_3A.3CaSO_4.H_{32}$ cît şi $C_3A_3.CaCl_2.H_{30}$ se descompun în timp în $C_3A.CaSO_4.H$ şi $C_3H.CaCl_2.H_{16}$ cu eliberare de $CaCl_2$ şi $CaSO_4$. Descompunerea celor doi compuşi nu influenţează rezistenţele mecanice aşa cum se observă în fig. 3.21.

După opinia noastră această constatare este raţională dacă se ţine seamă de cantităţile reduse de $CaSO_4$ şi $CaCl_2$ rezultate la descompunere, precum şi de rezistenţele suficient de mari ale structurii care nu cedează uşor la formarea produşilor specifici coroziunii de tipul *III*.

Pentru a pune în evidenţă compuşii formaţi la hidratarea C_3A pur şi cu adaosuri de $CaCl_2$ şi $CaSO_4$ în fig. 3.22, 3.24, se prezintă analizele termice stabilite de noi în [3.26].

În betoanele de ciment cu adaos de cenuşă sau în cele de cenuşă conservarea compuşilor C_2AH_8, $C_3A.3SO_4H_{32}$; $C_3A.3CaCl_2H_{10}$ este mult ameliorată de legarea CaO prin reacţie cu SiO_2 şi Al_2O_3 din cenuşă ducînd implicit la o insufuicientă de ioni de Ca^{2+} necesari formării compusului C_3AH_6.

Pe curbele ATD (fig. 3.22) se observă la 24 ore efectele endoterme cu vîrfurile la 120°, 200°, 320°, 520° şi 540°C determinate de deshidaratarea compuşilor C_2AH_8, C_4AH_{13}, C_3AH_6 şi $Ca(OH)_2$.

Din analizele la 28 zile (fig. 3.24) se constată dispariţia efectului caracteristic de la 120°C, datorită transformării compuului C_2AH_8 în C_3AH_6 şi o majorare a efectelor de la 200° şi 320°C caracteristice pentru C_4AH_{13} şi C_3AH_6 determinate de o hidratare suplimentară şi eventual de descompunerea a C_3AH_6 în $Ca(OH)_2$ şi C_4AH_{13}. Totodată apare un efect suplimentar la 800°C care atestă decarbonatarea componenţilor $C_3A.3CaCO_3H_{27}$ şi $CaCO_3$.

Cu privire la adaosul de $CaSO_4$, la 24 ore (fig. 3.22) se constată apariţia unui efect endoterm la 60°C şi al doilea la 120°C. Aceste efecte sînt legate de pierderea apei fizice şi moleculare a compuşilor $C_3A_3.CaSO_4H_{32}$ şi a $CaSO_4.2H_2O$.

Faptul că ambele efecte cresc cu procentul de $CaSO_4$ constituie un argument favorabil în sprijinul ipotezelor formulate de noi. Este interesant de constatat că efectul de la 200°C caracteristic compsusului C_4AH_{13} estc sesizat numai pentru C_3A pur.

La vîrsta de 28 zile (fig. 3.24) probele cu adaos de 5% $CaSO_4$ prezintă modificările următoare:

— dispariţia efectului endoterm de la 60°C, specific deshidratării parţiale a $CaSO_42H_2O$ nelegat, fapt ce atestă că pînă la 28 de zile întreaga cantitate de ghips a gost legată;

— diminuarea efectului caracteristic pentru $C_3A.3CaSO_4.H_{32}$ ca rezultat al transformării în $C_3A.CaSO_4.H_{12}$;

— apariţia unui efect suplimentar cu vîrful la 200°C, legat de deshidratarea $C_3A.CaSO_4.H_{12}$;

— micşorarea efectelor specifice compuşilor $C_3A.3CaSO_4.H_{32}$ şi Ca $(OH)_2$, generată de acţiunea de lungă durată a CO_2 şi transformarea parţială a acestora în $CaCO_3$ şi $C_3A.3CaCO_3.H_{22}$.

Se confirmă în consecinţă posibilitatea substituirii ionilor SO_4^{2-} cu CO_3^{2-} prin carbonatarea compusului $C_3A.3CaSO_4.H_{32}$ şi formarea parţială a lui $C_3A.3CaCO_3.H_n$.

Procesul carbonatării acestui component este mai puţin periculos decît a Ca (OH_2) întrucît nu duce la diminuarea rezistenţelor mecanice datorită faptului că nu se face cu mărire de volum prin apa de cristalizare.

Constatările făcute de noi au o importanţă deosebită pentru frînarea proceselor de formare a C_3AH_6 din C_2AH_8 şi C_4AH_{13}, urmate de conservarea rezistenţelor la betoanele cu adaos de cenuşă şi $CaSO_4$.

În ceea ce priveşte acţiunea $CaCl_2$ asupra proceselor de hidratare-întărire ale C_3A, pe baza analizelor termodiferenţiale din fig. 3.22, 3.34 rezultă următoarele:

— la 24 de ore probele cu 5% $CaCl_2$ se constată existenţa unor efecte endoterme la 120°, 320° şi 540°C. Aceste efecte sînt specifice deshidratării compuşilor $C_3A.\ 3CaCl_2.\ H_{30}$, C_3AH_6 şi $Ca(OH)_2$. Cu cîrsta şi cu creşterea cantităţii de $CaCl_2$, se măreşte temperatura pentru primul efect endoterm ca rezultat al formării pregnante a complexului $C_3A.3CaCl_2.H_{30}$. Este de remarcat că nici în prezenţa $CaCl_2$ nu se formează C_4AH_{13} şi C_2AH_8. Evitarea apariţiei acestor doi compuşi în structura C_3A hidratat în prezenţa $CaCl_2$ este importantă pentru practică, întrucît conduce la eliminarea transformărilor în C_3AH_6 cu consecinţe negative cunoscute:

— la 28 de zile se observă apariţia unui efect endoterm cu vîrful la 240°C pentru cele cu 5% $CaCl_2$, care se atribuie deshidratării, $C_3A.\ CaCl_2.H_{11}$. Acest nou compus a apărut între timp, prin descompunerea lui $C_3A3CaCl_2H_{30}$. La această vîrstă se mai observă creşterea efectelor specifice deshidratării compuşilor C_3AH_6 şi $Ca(OH)_2$ şi apariţia efectelor legate de descompunerea carbonaţilor. Şi în cazul $C_3A.CaCl_2.H_{30}$ sub efectul CO_2 din aer este posibilă substituirea anionilor Cl^- cu CO_3^{2-}, generînd carbonatarea ocompusului cloraluminatic.

Este important de menţionat faptul că prezenţa hidrosulfoaluminaţilor şi hidrocoraluminaţilor de calciu în sistemele $C_3A—CaSO_4—H_2O$ şi $C_3A—CaCl_2—H_2O$ în betoanele cu şi fără cenuăşă, constituie componenţi de rezistenţă. Această constatare este confirmată de creşterea rezistenţelor mecanice în timp şi de evitarea distrugerii structurii de rezistenţă prin imposibilitatea recristalizării compuşilor C_2AH_8 şi C_4AH_{13} în C_3AH_6.

Punctele de vedere la care am ajuns au fost confirmate de N. Mihai [3.30] şi pe baza studiilor microscopice.

Rezultatele cercetărilor noastre permit formularea următoarelor concluzii:

— în procesul de hidratare-întărire a C_3A se observă degradări ale rezistenţelor mecanice. Scăderile de rezistenţă fiind în funcţie de modul de conservare, cel mai eficient se dovedeşte a fi aerul uscat, care determină păstrarea unei concentraţii sporite a ionilor de calciu în produs;

— conservarea structurii de rezistenţă se poate asigura prin adaosuri, relativ scăzute de $CaCl_2$ şi $CaSO_4$ (5% din cantitatea de C_3A). Aceste adaosuri împiedică formarea la hidratarea C_3A a C_2AH_8 şi C_4AH_{13} cu recristalizările în C_3AH_6 urmate de fisurări;

— prin analize termodiferenţiale s-au pus în evidenţă fazele intermediare şi finale ale hidratării C_3A, în condiţii de păstrare diferite (apă, aer uscat şi aer umed) şi în prezenţa electroliţilor $CaCl_2$ şi $CaSO_4$;

— s-au dedus temperaturile de deshidratare pentru unii produși intermediari (C_2AH_8, $C_3A_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot H_{32}$) și finali ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot H_{12}$, $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot H_{10}$), pentru care lipsesc datele din literatura de specialitate;

— s-a stabilit influența diferitelor faze de hidratare asupra rezistențelor mecanice;

— s-a demonstat că, în cazul evitării la hidratare a apariției C_2AH_8 și C_4AH_{13}, C_3A hidratat se comportă ca un liant hidraulic și nu aerian;

— rezultatele acestui studiu se pot aplica în pracitică, în sensul că prin adaosul de electroliți se evită scăderile de rezistență mecanice și se conservă structura de rezistență a aluminaților de calciu.

Aluminații C_2AH_{13} și C_4AH_8 hexagonali prezintă tendința de a trece în forma cubică, fapt ce este secondat de diminuarea structurii de rezistență atît la betoanele fără, cît și cu adaos de cenușă. În practică se pot stabiliza formele hexagonale prin aditivare cu $CaSO_4$ și $CaCl_2$, evitîndu-se trecerea în formele cubice cu consecințele negative cunoscute.

Studierea echilibrelor de fază la temperaturi obișnuite nu evidențiază prezența compusului CAH_{10} cu tendința de transformare în C_2AH_8. De altfel existența acestui aluminat este mult controversată datorită metastabilității structurale ($2CAH_{10} \rightarrow C_2AH_8 + Al_2O_3.H_2O$).

La produsele din beton cu adaos de cenușă sau exclusiv din cenușă tratate termic prezintă importanță comportarea aluminaților de calciu hidratați ai sistemului $CaO—Al_2O_3—H_2O$ la temperaturi între 500 și 180°C în prezența vaporilor saturați.

Literatura de specialitate [3.31; 3.32] menționează că pentru acest domeniu coexistă $Ca(OH)_2$, gibsit, boemit, C_2AH_8 și C_3AH_6.

3.7. SISTEMUL $CaO—Fe_2O_3—H_2O$

În cercetările [3.33; 3.34] s-a arătat că echilibrele fazale ale acestui sistem sînt analoage cu ale sistemului precedent $CaO—Al_2O_3—H_2O$.

Principalii compuși care interesează în special procesele de hidratare-hidroliză și întărire a lianților și produselor cu adaos de cenușă sînt:

Hidroferitul bicalcic (C_2FH_n) este un produs instabil care se descompune repede și integral în $Fe(OH)_3$ și $Ca(OH)_2$ după ce în prealabil a trecut printr-o fază intermediară de tipul $CaO.Fe_2O_3.H_2O$.

Hidroxidul feric și hidroxidul de calciu generați la descompunerea C_2FH_n sînt utili în structura betoanelor, inclusiv a celor cu cenușă, deoarece determină creșterea rezistențelor mecanice și chimice.

Hidroferitul tricalcic (C_3FH_6) se poate forma prin descompunerea componentului C_4FH_{13} sau poate apărea sub formă de soluții solide împreună cu C_3AH_6. Existența coluțiilor solide de C_3AH_6 și C_3FH_6 a fost sesizată la hidratarea cimenturilor portland cu sau fără adaosuri de cenușă, precum și la întărirea produselor din beton fără cenușă, activate cu var în exces și supuse autoclavizării sau tratării în CIF.

Tratarea în CIF asigură un conținut mai ridicat în soluții solide, de unde și proprietățile fizico-mecanice și chimice superioar ale acestor betoane;

Hidroferitul tetracalcic (C_4FH_{13}) are o structură asemănătoare cu a componentului C_4AH_{13} cu care formează soluții solide stabile pînă la temperaturi de 200°C.

Hidrocompusul C_4FH_{13} se poate descompune hidrolizic în $Ca(OH)_2$ și $Fe(OH_3)$ în dependență de concentrația CaO.

Această descompunere ameliorează rezistențele mecanice și chimice ale betoanelor cu adaos de cenușă întrucît $Fe(OH)_3$ colmatează porii, iar $Ca(OH)_2$ poate reacționa cu SiO_2 din cenușă cu formare de hidrosilicați de calciu.

Avînd în vedere produșii C_3AH_6, $Ca(OH)_2$, Fe_2O_3 și H_2O formați la hidratarea-hidroliza componentului C_4AF se pune problema dacă C_3AH_6 provenit din recristalizarea compușilor C_2AH_8 și C_4AH_{13} ca în cazul lui C_3A dacă afectează structura de rezistență.

Pe baza cercetărilor noastre [3.35] au fost stabilite rezistențele la compresiune (R_c) (fig. 3.25) și analizele termodiferențiale pentru compusul C_4AF hidratat pur și cu adaosuri de $CaCl_2$ și $CaSO_4$ (fig. 3.26).

Din fig. 3.25 se pot formula concluziile:

— C_4AF în procesul de hidratare-hidroliză și întărire suferă degradări de rezistență mecanică ca și C_3A dar mai reduse valoric. Scăderile de rezistență sînt și în acest caz determinate de faptul că în prima fază apar aluminații hexagonali C_2AH_8 și C_4AH_{13} care recristalizează cubic în C_3AH_6.

Scăderile mai reduse de rezistență sînt rezultatul unor cantități mai mici de C_2AH_8 și C_4AH_{13} care se și formează inițial, Constatarea referitoare la evoluția rezistențelor în timp a lui C_4AF hidratat vine în contradicție cu unele date din literatura de specialitate [3.36; 3.37; 3.38].

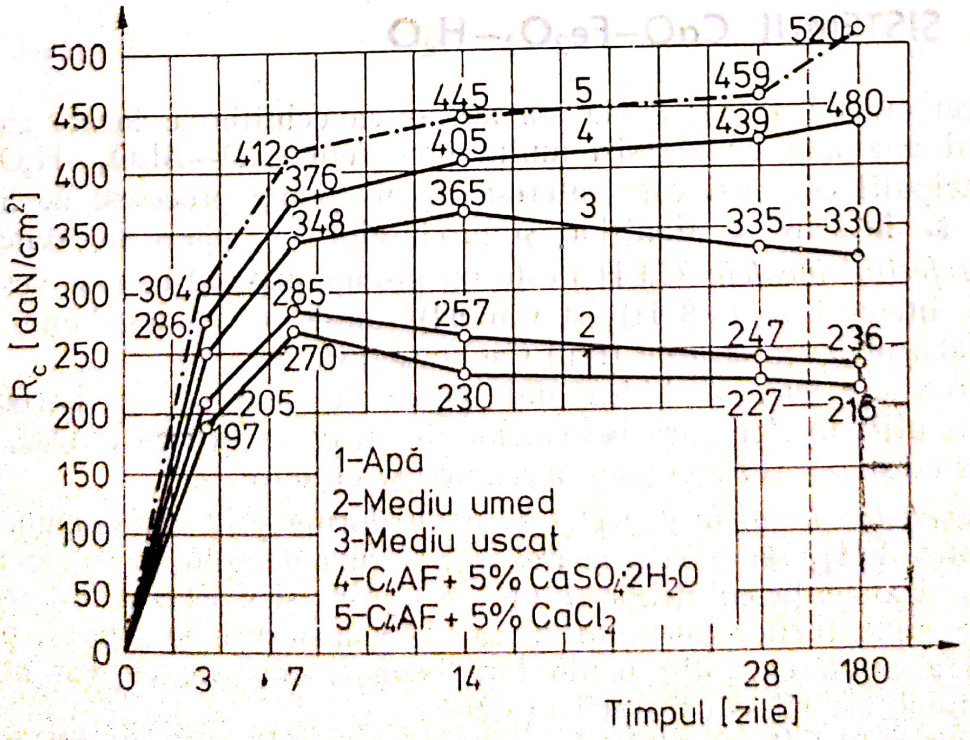


Fig. 3.25

După opinia noastră, rezultatele din fig. 3.26 sînt juste întrucît se pune problema cum s-ar putea explica faptul că C_4AF la hidratare-hidroliză formează preponderent C_3AH_6 ca şi C_3A fără a implica diminuarea rezistenţelor mecanice.

Argumentele atît de ordin teoretic, cît şi practic confirmă şi justifică datele obţinute de noi, fapt pentru care se propune modificarea curbelor de rezistenţă a componentului C_4AF în concordanţă cu rezultatele din fig. 3.26.

După 28 de zile rezistenţele rămîn constante ceea ce reflectă stabilizarea structurii prin epuizarea recristalizării.

Pentru probele cu adaosuri de $CaCl_2$ şi $CaSO_4$ nu s-au observat degradări de rezistenţe. Explicaţiile sînt analoage cu cele formulate la hidratarea lui C_3A aditivate cu aceşti electroliţi.

3.8. SISTEMELE $CaO-Fe_2O_3-CaCl_2-H_2O$ şi $CaO-Fe_2O_3-CaSO_4-H_2O$

Principalii compuşi hidrataţi care se formează în cadrul acestor sisteme sînt:

Hidromonocloroferitul tricalcic ($3CaO.Fe_2O_3.CaCl_2.nH_2O$) se formează relativ uşor prin reacţiile în soluţie între $CaCl_2$, $FeCl_3$ şi $Ca(OH)_2$. Acest complex prezintă interes pentru produsele din beton de cenuşă fără ciment respectiv cu adaos de cenuşă, întrucît prin conţinut ridicat în SiO_2 devine posibilă substituirea hidroxizilor OH^- cu tetraedrii SiO_4^{4-} cu formare de soluţii solide de tipul hidrogranaţilor cu ameliorarea esenţială a unor caracteristici mecanice şi chimice.

De asemenea, acest compus formează soluţii solide şi cu omologul său hidromonosulfatul tricalcic.

Hidroferitul tricalcic trisulfat ($3CaO.Fe_2O_3.3CaSO_4$. *şi hidrocloroferitul tricalcic monosulfat* ($3CaO.Fe_2O_3.CaSO_4.nH_2O$) din punct de vedere compoziţional şi structural sînt analogi cu aluminaţii respectivi.

Sărurile complexe hidroferitice sulfatice se formează prin hidratarea componentului C_2F în prezenţa soluţiilor de sulfat de calciu şi pot apărea la activarea convergentă a cenuşilor de termocentrală, cu adaos de $CaO+CaSO_4$ şi întărite în CIF.

Hidroferiţii şi gelurile de Fe_2O_3 şi H_2O au o acţiune protectoare contra coroziunii betoanelor prin efectul de colmatare al porilor.

Din fig. 3.26 se observă că adaosul de 5% $CaCl_2$ în compusul C_4AF este mai eficient, asigurînd creşteri de rezistenţă superioară în raport atît cu C_4AF, cît şi cu $C_4AF + 5\%CaSO_4$.

Această constatare confirmă faptul că hidrocloroferiţii de calciu contribuie mai pregnant la formarea structurii de rezistenţă decît hidroferiţii de calciu sulfatici.

Rezultă, de asemenea, că plafonul de rezistență al componentului C_4AF aditivat ciu $CaCl_2$ și $CaSO_4$ este mult superior față de C_3A.

În fig. 3.26 și 3.27 se prezintă analizele termodiferențiale pentru C_4AF cu adaos de $CaCl_2$ și C_3SO_4 la 24 ore și 28 de zile.

Se constată că la 24 de ore efectele endoterme sînt plasate la 140°C, 320°C și 510°C pentru C_4AF cu 5% $CaSO_4$ și la 140°C, 340°C și 540°C pentru C_4AF cu 5% $CaCl_2$, fapt ce atestă similitudinea structurală între hidrocloroferiți și hidroferiții sulfați de calciu.

Pentru analizele termodiferențiale la 28 de zile se fac următoarele constatări:

— apariția a 3 efecte suplimentare la 200°C, 360°C și 800°C;

— diminuarea efectelor de la 140°C și 540°C pe seama formării unor noi compuși între 24 ore și 28 de zile, în special a complecșilor carbonatați prin substituirea anionilor Cl^- cu CO_3^{2-}.

Se constată și pentru această vîrstă o analogie între compușii formați prin aditivare cu $CaCl_2$ și $CaSO_4$.

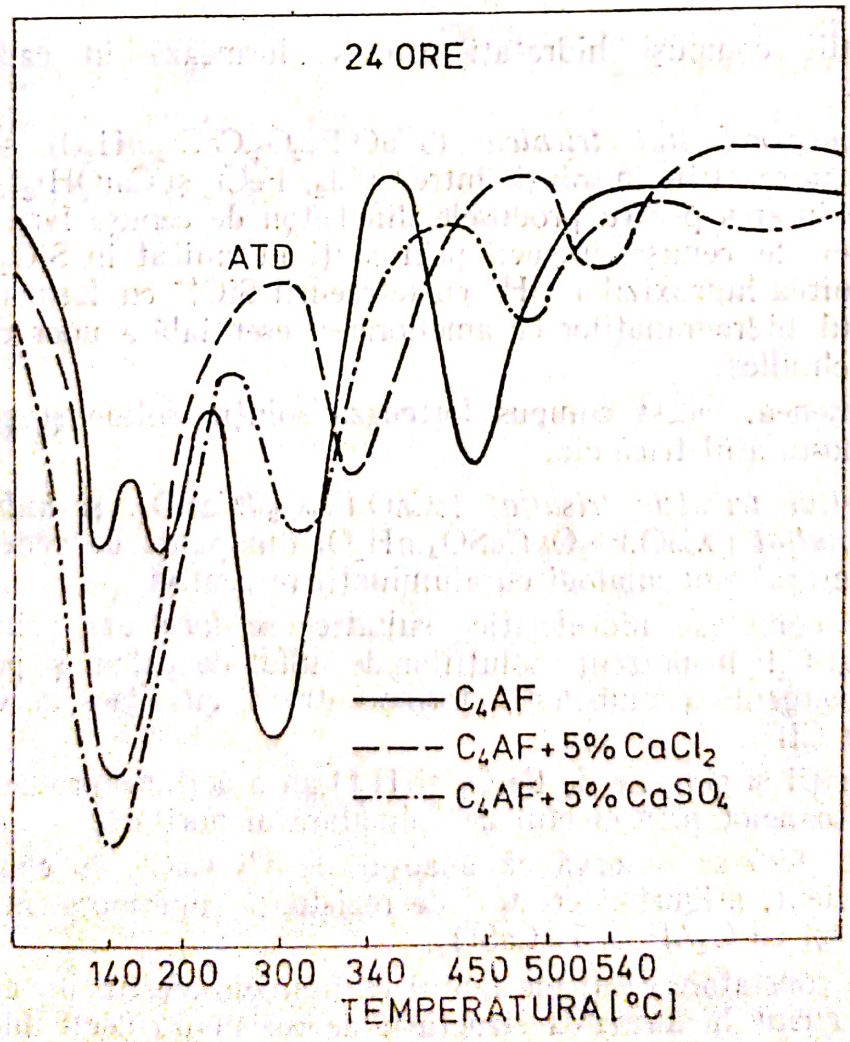


Fig. 3.26

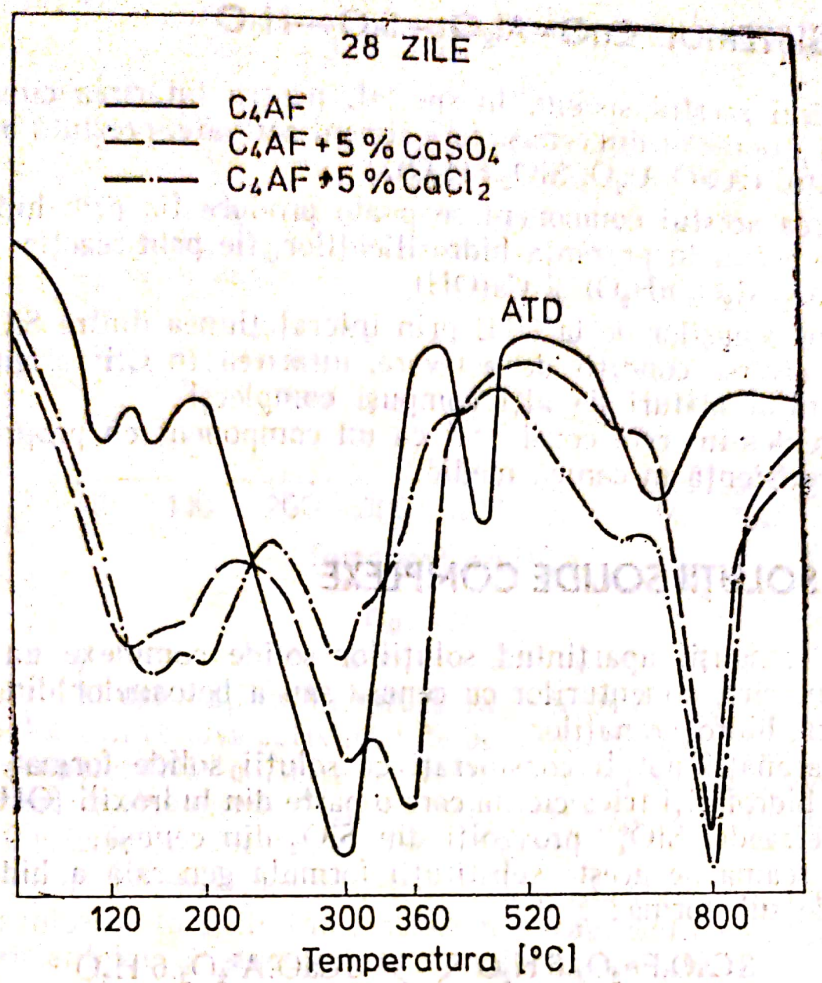


Fig. 3.27

Complecşii hidrocarbonaţi care se pot forma pe parcurs, aşa cum se ştie, provin prin substituirea Cl^- şi SO_4^{2-} cu CO_3^{2-} atît în cazul compuşilor $C_3H_3.CaCl_2.H_{30}$, $C_3A.CaCl.H_n$ cît şi al compuşilor $C_3A.CaSO_4.H_{32}$, $C_3A.CaSO_4H_n$.

Acest fapt a fost sesizat de noi prin analizele termodiferenţiale redate în fig. 3.24 şi 3.27.

Pentru betoanele de ciment cu adaos de cenuşă sau produsele din beton de cenuşă, carbonatarea masivă afectează structura de rezistenţă prin numărul mare de molecule de apă de cristalizare.

Pentru betoanele din cenuşă tratate în CIF, dat fiind faptul că se consumă aproape integral $Ca(OH)_2$, iar C_3AH_6 şi C_3FH_6 sînt legaţi sub formă de hidrogranaţi efectele carbonatării sînt neglijabile. Încercările efectuate în unele institute din ţară şi străinătate de a obţine produse din cenuşă şi var presate şi întărite normal nu au dat rezultate satisfăcătoare din cauza expansiunii prin carbonatarea $Ca(OH)_2$ rămasă nelegat. Pentru aceste produse tratarea în CIF este favorabilă întrucît nerămînînd $Ca(OH)_2$ liber, carbonatarea nu se produce.

3.9. SISTEMUL $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$

În cadrul acestui sistem, în special, pentru întărirea cimenturilor cu cenușă sau a produselor din cenușă fără ciment activate, prezintă interes numai hidrogehlenitul ($2CaO.Al_2O_3.SiO_2.8H_2O$).

Formarea acestui component se poate produce fie prin hidratarea aluminaților de calciu în prezența hidrosilicaților, fie prin reacția dintre metacaolinit ($2SiO_2.Al_2O_3.nH_2O$) și $Ca(OH)_2$.

În cazul cenușilor de la CTE prin interacțiunea dintre SiO_2, Al_2O_3 cu $Ca(OH)_2$ în diverse condiții de activare, întărirea în CIF asigură formarea hidrogehlenitului alături de alți compuși complecși.

Hidrogehlenitul este considerat ca un component cu proprietăți hidraulice și cu rezistență mecanică medie.

3.10. SOLUȚII SOLIDE COMPLEXE

Dintre compușii aparținînd soluțiilor solide complexe un rol aparte, în situația întăririi cimenturilor cu cenușă sau a betoanelor din cenușă fără ciment, revine hidrogaranaților.

Hidrogaranații pot fi considerați ca soluții solide formate din hidroaluminați și hidroferiți tricalcici la care o parte din hidroxili $(OH)^-$ sînt substituiți cu tetraedri SiO_4^{4-} proveniți din SiO_2 din cenușă.

Ținînd seama de aceste substituții formula generală a hidrogranaților se poate scrie sub forma:

$$\begin{array}{ccc} 3\,CaO.Fe_2O_3.6\,H_2O & \times & 3\,CaO.Al_2O_3.6\,H_2O \\ | & & | \\ 3\,CaO.Fe_2O_3.3\,SiO_2 & & 3\,CaO.Al_2O_3.3\,SiO_2 \end{array}$$

Sub aspect ionic 12 grupe hidroxilice $(OH)^-$ sînt substituite cu trei grupe tetraedrice SiO_4^{4-}, bilanțul valențelor rămînînd constant.

Compoziția hidrogranaților nu este stabilă fiind în funcție de temperatură, așa după cum se observă din fig. 3.28, cu care ocazie se reprezintă variația compoziției la echilibru complet [3.39]. Se remarcă faptul că la temperaturi mai scăzute substituirea grupărilor OH^- cu SiO_4^{4-} decurge dificil din cauza mobilității reduse și a diminuării amplitudinii de vibrație care frînează „schimbarea de poziție".

Hidrogranații din seria C_3FH_6—C_3FS_6 se pot obține prin tratament hidrotermal dintr-o soluție de silicagel în prezența $Fe(OH)_3$ și $Ca(OH)_2$, respectiv la hidratarea cimenturilor feritice sau brownmilleritice în prezența gelurilor de silice (silicagel).

Seria C_3AH_6—C_3AS_6 rezultă la hidratarea cimenturilor portland în prezența gelurilor de silice sau dintr-un amestec de metacaolinit și pastă de var.

În betoanele care conțin ciment cu cenuășă sau numai cenușă activată cu $Ca(OH)_2$ și tratate prin metode convergente 9.2) există premizele termodinamice și chimice asigurate ca să se formeze soluții solide complexe de hidrogranați în proporții net superioare altor procedee.

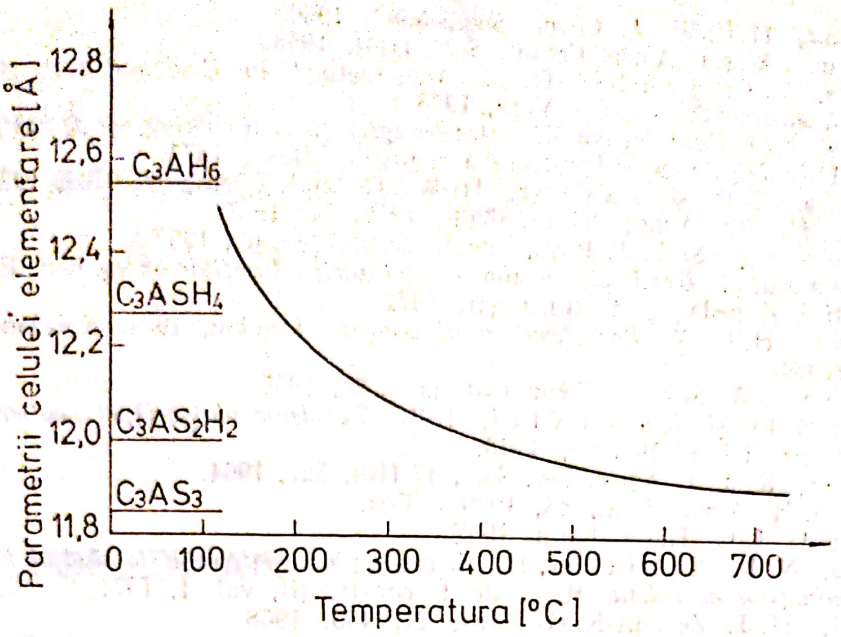


Fig. 3.28

Prezenţa hidrogranaţilor în structura betoanelor de ciment cu cenuşă sau a produselor din cenuşă activată este deosebit de favorabilă, întrucît prin substituirea grupelor OH cu tetraedri SiO_4^{4-} se ameliorează o serie de proprietăţi de cea mai mare însemnătate pentru rezistenţa şi durabilitatea betoanelor şi prefabricatelor din cenuşă fără ciment.

În acet sens se menţionează micşorarea permeabilităţii, creşterea rezistenţelor mecanice şi la gelivitate, majorarea stabilităţii chimice şi implicit creşterea rezistenţelor la atacul chimic produs de sulfaţi, cloruri, carbonaţi, acizi graşi, esteri etc.

Aceste proprietăţi se ameliorează sub efectul substituirii menţionate, cît şi a diminuării cantităţii de C_3AH_6 şi $Ca(OH)_2$ (componenţi sensibili la coroziune şi gelivitate) (3.40).

BIBLIOGRAFIE

3.1. Salacolu, S. *Chimia fizică a silicaţilor tehnici*. Ed. a II-a, Editura tehnică, Bucureşti, 1968.
3.2. Voina, N. I. Rep. Française, Brevet d'Invention, nr. 73257.
3.3. Kennedy, G. C. Econ. Geg., 45, 652, 1950.
3.4. Voina, N. I. Brevet de invenţii, OSIM complimentar, 1975.
3.5. Voina, N. I. Deutches Patentant Bund., Rep. Deutch, nr. 2336, 404.
3.6. Voina, N. I. Brevet de invenţii, OSIM nr. 71654/1972.
3.7. Voina, N. I. *Produse şi prefabricate din cenuşă fără ciment*. Referat cu concluzii privind cercetările de laborator şi staţia Curcani, 1979.
3.8. Butt, M.I.U. şi Rascovici, L. N. *Întărirea lianţilor la temperaturi ridicate* (traducere din l. rusă), Editura tehnică, Bucureşti, 1969.
3.9. Flint, E. P. şi Wells, L. S. Res. Not. Bur. standards, 33, 471, 1944.
3.10. Voina, N. I. şi Robu, I. Consilox, Braşov, 1980.
3.11. Eitel, W. *Fiziceskaia chimia silicatov*, Moskva, 1962.

3.12. Taylor, H. F. W. J. Chem. Soc., 3682, 1950.
3.13. Kalousek, ş.a. Amer. Ceram. Soc. 41(4), 1958.
3.14. Voina, N. I., Teodor D. ş.a. Anal methods for Coal and coal prod, vol. II, Academic Press, New York, 1978.
3.15. Voina, N. I. *Reacţiile posibile între cenuşă şi factorii convergenţi de hidratare-întărire*, I Conferinţă de valorificare a cenuşilor, Deva, 1973.
3.16. Buckle, E. R. şi Taylor, H. W. J. Appl. Chem, nr. 9103, 1959.
3.17. Funk, H. Ztg. Anorg. Chem. 60(3), 1956, 61, 1957.
3.18. Greenberg, S. A. J. Phys, Chem. 60(3), 1956, 61, 1957.
3.19. Teoreanu, I. *Bazele fizico-chimice ale întăririi lianţilor anorganici*, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972.
3.20. Taylor, H. F. W. *The chemistri of cements*. London, 1964, Epitöaniag, (9), 338 (1964).
3.21. Grudemo, A. Swedish chem. inst. pres. 26, 1955.
3.22. Butt, M. Iu. şi Rascovici, L. N. *Tverdenie viajuşcikpri povîşermîk temperaturah*. I.L.S. Moskva, 1965.
3.23. Harker, R. J. J. Amer. Cer. Soc., 47 (10), 527, 1964.
3.24. Roy, D. M. Amer. Min., 43, 1009 (1958).
3.25. Cubaud, J. C. These, Lyon, 1967.
3.26. Voina, N. I., Schiller, E., Roşu, M. *Contribuţii la studiul hidratării aluminaţilor de calciu*. Materiale de construcţii, vol. I, 1971.
3.27. Kuzel, H. J. Zement-Kalk-Ghips, 21, 493, 1968.
3.28. Roy, D. M. şi Roy, R. *Chemistry of cement*. Proceedeings of the Fourth International Symposium, Washington, 1960.
3.29. Richards, W. Zement-Kalk-Gips, 20(10), 447, 1967.
3.30. Mihail, N. *Întărirea accelerată a betoanelor*, Editura tehnică, Bucureşti, 1973.
3.31. Crowley, M. S. J. Am. J. Sci., 260, 223, 1962.
3.32. Bogue, R. H. *La chimie du Ciment Portland*. Paris, 1958.
3.33. Pistorius, C. W. F. T. Am. J. Sci., 260, 223, 1962.
3.34. Jones, F. E. J. Phis. Chem., 49, 334, 1945.
3.35. Voina, N. I. *Materiale de construcţii*, Editura tehnică, Bucureşti, 1974.
3.36. Steope, A. *Materiale de construcţii*, Editura tehnică, Bucureşti, 1964.
3.37. Lea, F. M. *The chemistry of cement and Concrete*. Edit. Londra, 1956.
3.38. Nicolau, V. *Introducere în teoria betonului*. ESAC, Bucureşti, 1955.
3.39. Budnikov, P. P., Gorskov, V. S. şi Hmelevskaia, T. A. Stroit. Mat. 6(5), 29, 1960.
3.40. Voina N. I. *Coroziunea şi gelivitasea produselor din beton cu cenuşă*. Comunicare I.C.B., 1979.

4

BAZELE FIZICO-CHIMICE ALE PROCESELOR DE ACTIVARE HIDRAULICĂ ŞI ÎNTĂRIRE A CENUŞILOR DE LA CTE

4.1. CONSIDERAŢII GENERALE

Elucidarea proceselor fizico-chimice complexe care determină capacitatea hidraulică de întărire a cenuşilor de la CTE în funcţie de multitudinea de factori de care depind, constituie problema fundamentală pentru stabilirea metodelor optime de activare şi utilizare eficientă a lor.

Potenţialul de întărire a cenuşilor, ca de altfel a tuturor adaosurilor hidraulice (zguri, tufuri vulcanice, şlamuri etc.) a fost exprimat în mod unilateral prin încadrarea acestora în categoria de lianţi cu întărire de tipul acid-apă-bază [4.1; 4.2].

În concordanţă cu acest mod de întărire, proprietăţile hidraulice ale cenuşilor sînt rezultatul reacţiilor care au loc între oxizii cu caracter acid prezenţi în compoziţia cenuşilor: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 şi oxizii bazici CaO, BaO, respectiv săruri cu hidroliză bazică Na_2CO_3, $NaSiO_3$ etc. Introducerea în sistemul cenuşă-apă a unor săruri bazice generează reacţii cu formare de compuşi mineralogici hidrataţi similari cu a neoformaţiilor rezultate la hidratarea lianţilor hidraulici. Aceşti compuşi hidrataţi asigură apariţia şi dezvoltarea structurii de rezistenţă şi durabilitate analogă cu a pietrei de ciment sau a betoanelor. Considerarea întăririi adaosurilor hidraulice, exclusiv ca rezultat al reacţiilor de tip acid-bază, ignoră caracterul complex al proceselor fizico-chimice de întărire specifice majorităţii materialelor puzzolanice.

Aspectul unilateral al acestor teorii derivă din faptul că iau în consideraţie exclusiv compoziţia chimică oxidică a adaosurilor şi ignoră efectele pozitive ale structurii cvasicristaline eterogene cu parageneză de echilibru termic fazal, active sau inactive, ce intervin în procesele de hidratare şi întărire a cenuşilor. În lumina cercetărilor noastre [4.3] pe mai multe tipuri de cenuşi s-a ajuns la concluzia că la baza proceselor de activare şi întărire stau efectele convergente determinate de fenomene ce se intercondiţionează reciproc şi care depind de compoziţia chimică mineralogică, de microstructura cvasicristalină, eterogenă activă, raportul fazal între masa vitroasă şi masa cristalină etc. Un argument în favoarea teoriei noastre îl constituie capacitatea de autopriză şi întărire pe care o manifestă în prezenţa apei unele tipuri de cenuşi, în special cele de tip calcic.

Scanned with OKEN Scanner

Luînd în considerare activitatea hidraulică dispersă a cenușilor de la CTE. în corelație cu compoziția oxidică, compuși mineralogici activi, microstructura cvasicristalină eterogenă, raporturile fazale am căutat să extrapolăm selectiv teoriile elaborate în cazul zgurilor de furnal [4.4; 4.5] și pentru elucidarea capacității de întărire hidraulică a cenușilor.

În acest context s-a ținut seama atît de paritcularitățile specifice, cît și de caracteristicile comune dintre zguri și cenuși cu precădere între zgurile acide și cenușile silico-aluminoase și calcice.

4.2. IPOTEZE EXPLICATIVE PRIVIND CAPACITATEA DE ÎNTĂRIRE HIDRAULICĂ A CENUȘILOR DE LA CTE

Majoritatea cercetărilor [4.6; 4.7] tratează și explică proprietățile de întărire hidraulică a cenușilor, făcînd uz de anumiți indici generali ai activității hidraulice, determinați prin metode mecanice, fizice și chimice singulare sau combinate 5.4.2).

Se poate anticipa că datorită compoziției chimico-mineralogice complexe, raporturilor fazale, structurilor cvasicristaline eterogene variabile se prevede ca acești indici să posede o valabilitate limitată reflectată prin imposibilitatea explicării evoluției discontinue a proprietăților hidraulice de întărire.

Solacolu [4.8], Voina [1.4], Baltă [4.9], Locher [4.10], Keil [4.11] au elaborat teorii privind interdependența dintre proprietățile hidraulice ale unor adaosuri și compoziția chimică, microstructura eterogenă, raporturile fazale etc.

Ținînd seama de analogia evidentă dintre zgurile acide și cenușile calcice și mai puțin evidentă cu cenușile silico-aluminoase în [4.4] s-a căutat să se extindă aceste teorii sub formă de ipoteze de lucru pentru interpretarea și explicarea proprietăților specifice ale cenușilor de la CTE.

Ipotezele principale de lucru se referă la evaluarea activității hidraulice în dependență de compoziția oxidică, structura cristalină și cvasicristalină eterogenă, structurile labile și active ale fazei vitroase.

4.2.1. Ipoteza corelației dintre compoziția oxidică și activitatea hidraulică

Conform acestei ipoteze se acceptă o interdependență între compoziția oxidică și activitatea hidraulică a cenușilor. Pentru evaluarea activității hidraulice s-au propus următorii indici:

Indicele de calitate I_c, este definit prin raportul dintre oxizii activi hidraulici și oxizii inerți:

$$I_c = \frac{\%CaO + \%CaS + \%Al_2O_3 + \%MgO}{\%SiO_2 + \%MgO}. \qquad (4.1)$$

Relația (4.1) conținînd la numitor $\%SiO_2$ este parțial valabilă întrucît se acceptă că SiO_2 criptocristalin, respectiv în stare vitroasă, are un caracter

activ hidraulic, participînd în sistemul cenuşă-activatori bazici-apă la formarea hidrosilicaţilor de calciu cu consecinţe favorabile asupra rezistenţei lor mecanice şi durabilităţii;

Indicele de bazicitate I_b se exprimă prin raportul dintre oxizii bazici şi cei acizi conform relaţiei:

$$I_b = \frac{\%CaO + \%MaO + \%K_2O + \%Ha_2O}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3}. \quad (4.2)$$

Pentru cenuşile calcice I_b poate depăşi valoarea 1, în timp ce pentru cenuşile alumino-silicoase şi silico-aluminoase are valori mai mici decît 1. În consecinţă primele au un caracter bazic iar secundele un caracter acid.

Indicele de activitate I_a pentru zguri se calculează cu relaţia:

$$I_a = \frac{\%\,SiO_2}{\%\,Al_2O_3}. \quad (4.3)$$

Ţinînd seama de compuşii activi şi inactivi din cenuşă, pe baza cercetărilor noastre [4.12] s-a propus o nouă relaţie care exprimă mai fidel dependenţa dintre activitatea hidraulică şi compoziţia oxidică:

$$I_a = \frac{\%CaO + \%MgO + \%SiO_2\ sol + \%R_2O_3.sol}{(\%SiO_2t - \%SiO_2\ sol) + (R_2O_3t - R_2O_3\ sol)} \quad (4.4)$$

unde:

SiO_2t, SiO_2 sol reprezintă silicea totală şi silicea solubilă din cenuşă într-o soluţie saturată de $Ca(OH)_2$;

R_2O_3t, R_2O_3 sol — suma $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ totali respectivi solubili din cenuşă.

Calculînd cu relaţia (4.4) indicele de activitate I_a pentru cenuşile de la CTE. Işalniţa, Rovinari, Mintia au rezultat valorile din tabelul 4.1.

Datele experimentale obţinute de autor pe cele trei tipuri de cenuşi activate cu diverse substanţe şi întărite prin procedee normale sau tratamente termice şi cu procedeul brevetat de noi [4.13, 4.36] prezintă o concordanţă mult mai bună cu relaţia (4.4) decît cu relaţiile (4.1, 4.2, 4.3), fapt ce atestă caracterul mai raţional şi eficient al acestei metode în comparaţie cu cele aplicate pînă în prezent.

Tabelul 4.1

Tip cenuşă	I_a (4.4)
Işalniţa	0,195
Rovinari	0,188
Mintia	1,150

La corelaţia activităţii hidraulice a cenuşilor cu valoarea acestor indici trebuie ţinut seama de valabilitatea lor limitată, fiind necesare prelucrări statistice pe un număr mare de date.

După experienţele noastre de lungă durată a rezultat că este greşit să se tragă concluzia că un conţinut ridicat în CaO determină implicit o creştere corespunzătoare a activităţii hidraulice. Argumentele care infirmă o asemenea teză sînt de ordin teoretic şi experimental, întrucît, în condiţiile termice de la CTE. o parte din oxidul de calciu devine inactiv, datorită supraarderii (fig. 4.1) sau a unei arderi ineficiente (fig. 4.2) în focarele termocentralelor.

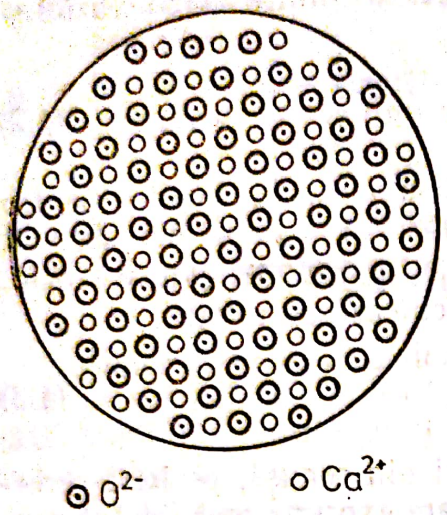


Fig. 4.1

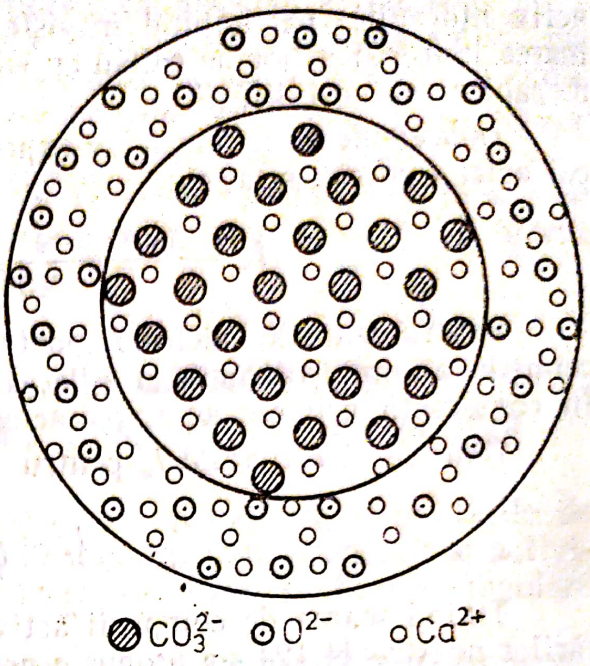


Fig. 4.2

O altă cauză ar putea fi determinată de legarea sau includerea CaO în componenții mineralogici sau compușii cvasicristalini sau cristalini de para geneze „inactive".

Totodată interdependența liniară dintre compoziția oxidică și activitatea hidraulică trebuie implicit să admită existența unor constituienți și structuri omogene, ceea ce este în contradicție cu structura cvasicristalină eterogenă a cenușilor demonstrată fără dubii prin cercetările cu raze X, microscopice etc.

În vederea justificării acestor argumente în fig. 4.3 și 4.4 s-au trasat diagrame ale valorilor rezistențelor la compresiune R_c în dependență de conținutul în CaO și SiO_2 din cenușă și zgură pentru comparație.

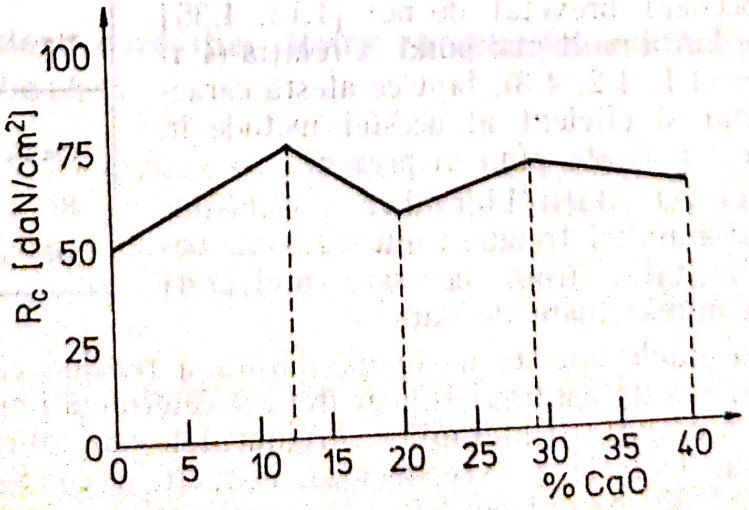


Fig. 4.3

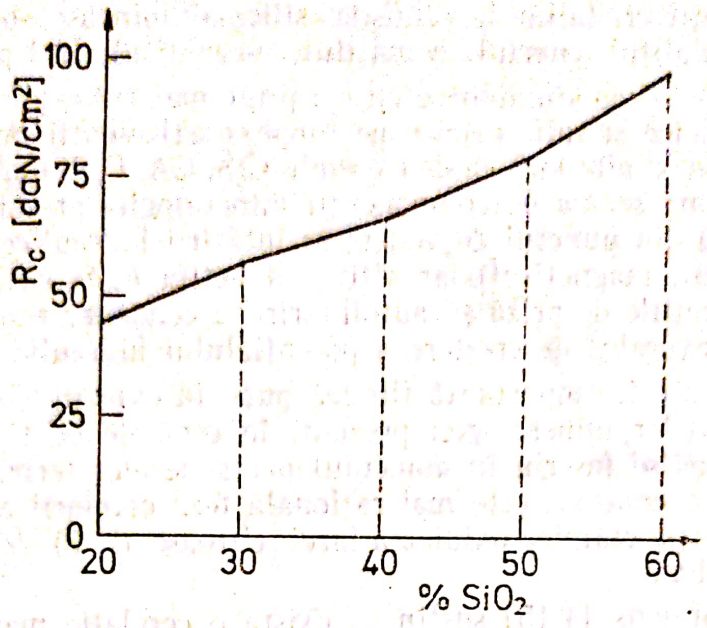


Fig. 4.4

Rezistenţele au fost determinate la 28 de zile pe epruvete de laborator confecţionate din cenuşă cu 15% CaO şi apă pentru pasta de consistenţă normală. Se observă că rezistenţele mecanice au o evoluţie discontinuă în funcţie de cantitatea de CaO şi creşte linear cu conţinutul de SiO_2 pînă la 50—60%, după care încep să se plafoneze. Cu toate neconcordanţele reliefate cu privire la ipoteza corelării lineare între compoziţia oxidică şi activitatea hidraulică la cenuşi, utilizarea în practică a acestor formule cu precădere a relaţiei (4.4) propusă de noi se justifică prin facilitatea evaluării rapide a activităţii hidraulice pentru diversele tipuri de cenuşi care condiţionează vitezele de reacţie.

4.2.2. Ipoteza structurilor cristaline şi cvasicristaline eterogene active

După concepţia lui Solacolu [4.8; 4.14] topiturile acide în funcţie de temperatura de răcire (zguri, cenuşi etc.) se caracterizează la solidificare printr-un conţinut ridicat în componenţi vitroşi spre deosebire de topiturile bazice care se solidifică preponderent cu o structură predominantă cristalină. Cenuşile de termocentrală aluminoase şi semialuminoase, avînd un caracter puternic acid şi fiind răcite în condiţii termodinamice rapide impuse de tehnologia la CT E, se caracterizează prin microstructură fazală constituită dominant din faze vitroase (70—88%) şi relativ mică din componenţi cristalini (12—30%), prin diferenţiere cu zgurile metalurgice care se află iniţial în stare topită şi la care componenţii mineralogici se formează în perioada de solidificare. La cenuşile de la CTE componenţii mineralogici iau naştere atît la ardere prin reacţii în fază solidă, cît şi în timpul răcirii topiturilor parţiale. În consecinţă, există diferenţe termodinamice şi cinetice între formarea şi structura celor două subproduse industriale.

Componenţii cristalini la cenuşile silico-aluminoase specifice CTE din România sînt mulitul, cuarţul, hematitul, magnetitul, feldspaţii (fig. 2.15).

În cenuşile silico-aluminoase cu conţinut mai ridicat în CaO şi în special în cele calcice şi sulfo-calcice pe lîngă constituienţii mineralogici menţionaţi, mai apar şi alte faze ca de exemplu C_2S, CA, C_2F, C_2AS, CAS_2, $CaSO_4$ K_2SO_4 etc. Ţinînd seama de componenţii mineralogici prezenţi în cenuşi, se poate deduce că din punctul de vedere al întăririi hidraulice unii sînt inerţi (mulitul, cuarţul, magnetitul) iar alţii sînt activi (C_2S, CA, C_2AS, $CaSO_4$), determinînd reacţiile de priză şi autoîntărire a cenuşilor respective, în paralel cu efectul favorabil de creştere a potenţialului hidraulic la activare.

Constatarea este importantă fiindcă pune în evidenţă faptul că majoritatea componenţilor mineralogici prezenţi în cenuşile de tip silicoaluminos şi aluminosilicios se înscriu în domeniul paragenezelor termice cu activitate scăzută. În acest context, este mai raţională teza corelării activităţii hidraulice cu compoziţia chimică oxidică a fazei vitroase (2 3) decît cu compoziţia oxidică globală.

Minnik, Simons [4.15] susţin că există o corelaţie mai evidentă între activitatea hidraulică şi conţinutul de fază vitroasă decît între activitatea hidraulică şi compoziţia minealogică cu implicaţii directe asupra caracteristicilor principale ale produselor din beton cu cenuşă. La analiza microscopică se poate constata că cenuşile de termocentrală, în funcţie de regimul termic, conţin ca faze vitroase următorii compuşi chimici:

— wolastonitul (CS) se găseşte în cenuşile acide;

— silicatul bicalcic (C_2S) este prezent în cenuşile calcice şi sulfocalcice (bazice) şi dispune de proprietăţi hidraulice active;

— anortitul (CAS_2) se află mai ales în cenuşile aluminosilicioase şi silicoaluminoase;

— gehlenitul (C_2AS) se găseşte în special în cenuşile bazice şi are, de asemenea, proprietăţi intrinseci de întărire;

— akermanitul (C_2MS) a cărei existenţa lui este semnalată în special în cenuşile bazice, unde cu (C_2AS) formează soluţii solide numite melilite;

— monticelitul (CMS) care apare uneori în cenuşile acide şi mai des în cele bazice;

— piroxenii care reprezintă soluţii solide întreCMS_2+MS(diopsidensatit);

— mervinitul (C_3MS_2) care apare în cenuşile bazice;

— diopsidul (CMS_2) care este prezent în cenuşile acide.

Raportul dintre fazele vitroase şi cristaline determină valoarea activităţii hidraulice la diversele tipuri de cenuşi, fiind cunoscute avantajele prezenţei fazelor vitroase faţă de cele cristaline.

O tratare mai detaliată a proprietăţilor acestor componenţi se află în [4.5].

Luînd drept criteriu de bază compoziţia oxidică, cenuşile se pot încadra în sistemul SiO_2—Al_2O_3—CaO (fig. 4.5) şi în sistemul cuaternar SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO (fig. 4.6). Pentru explicarea şi interpretarea proprietăţilor hidraulice a cenuşilor, după criteriul paragenezelor de echilibru termic al sistemelor respective, trebuie luate în considerare subsistemele cărora aparţin

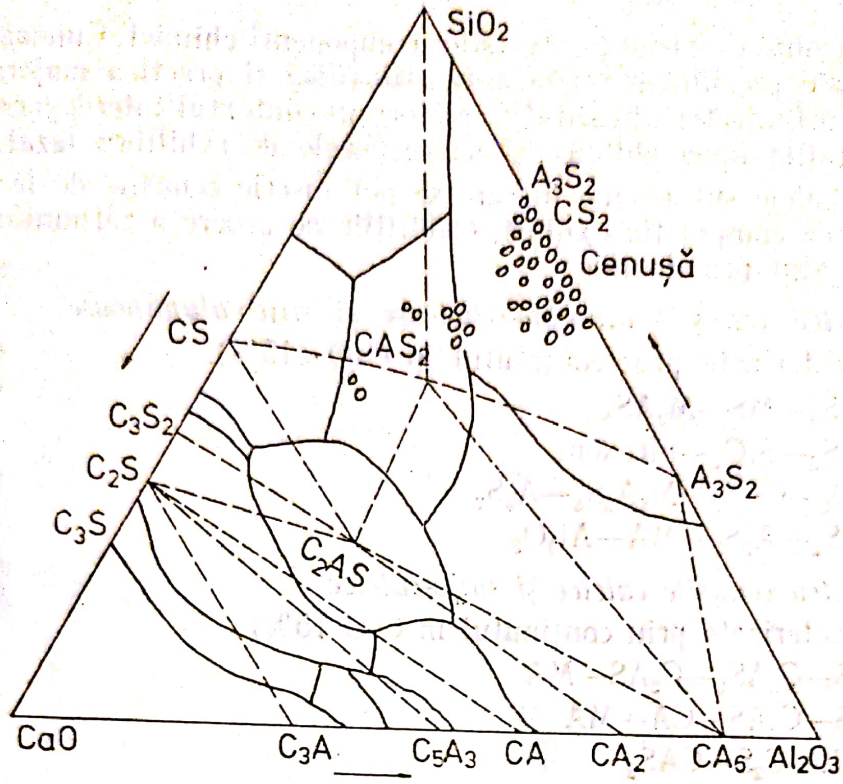

SiO2
A3S2
CS2
Cenuşă
CS
CAS2
C3S2
C2S
C3S
C2AS
A3S2
CaO
C3A
C5A3
CA
CA2
CA6
Al2O3

Fig. 4.5

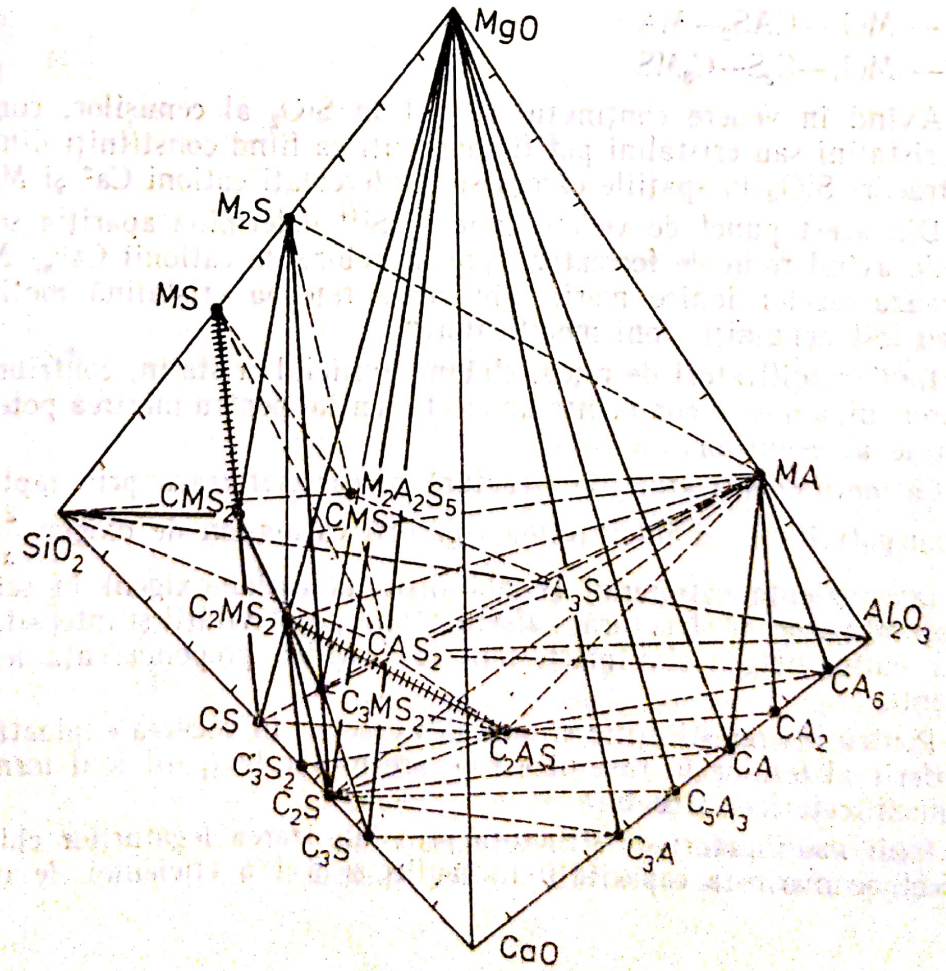

MgO
M2S
MS
MA
CMS2
M2A2S5
CMS
SiO2
A3S
C2MS2
CAS2
Al2O3
CA6
C3MS2
CS
C2AS
CA2
C3S2
CA
C2S
C5A3
C3S
C3A
CaO

Fig. 4.6

și care determină coexistența diverșilor componenți chimici. Cunoașterea echilibrelor fazale prezintă o importanță științifică și practică majoră, întrucît constituie un indicator al calității acestora în contextul interdependenței dintre proprietățile fizico-chimice și paragenezele de echilibru fazal.

Principalele subsisteme în care se pot înscrie cenușile de la CTE, în dependență de compoziția oxidică, condițiile de ardere a cărbunilor și răcire a cenușilor, sînt următoarele:

a) *Pentru cenușile alumino-silicioase și silico-aluminoase* (caracterizate prin conținutul în CaO<15%).

— CAS_2—MS—M_2AS_5
— CAS_2—SiO_2—piroxeni
— SiO_2—CAS_2—$M_2A_2S_5$—A_3S_2
— CAS_2—A_3S_2—MA—Al_2O_3

b) *Pentru cenușile calcice și sulfo-calcice* (caracterizate prin conținutul în CaO 15%)

— C_2S—C_3AS_2—C_2AS—MA
— C_2S—C_2AS—CA—MA
— Mel.—C_2S—CAS_2
— Mel.—C_3S_2—MA
— Mel.—CAS_2—MA
— Mel.—C_2S—C_3MS

Avînd în vedere conținutul ridicat în SiO_2 al cenușilor, componenții cvasicristalini sau cristalini pot fi concepuți ca fiind constituiți dintr-o rețea de tetraedri SiO_4 în spațiile cărora sînt intercalați cationi Ca^2 și Mg^2.

Din acest punct de vedere cationul Si^{4+} determină apariția scheletului silicatic avînd rolul de formator, spre deosebire de cationii Ca^2, Mg^2 care, din cauza razelor ionice mari, labilizează rețeaua cristalină motiv pentru care au fost denumiți „ioni modificatori".

Ionii modificatori de rețea, slăbind edificiul cristalin, contribuie la activizarea lui, avînd în consecință un efect esențial pentru mărirea potențialului hidraulic al cenușilor.

Cationii modificatori de structură se caracterizează prin faptul că au electronegativitatea și intensitatea legăturii cation-ion de oxigen $\frac{2z}{x^2}$ relativ mici (z = valența cationului și x = distanța cation-oxigen) în schimb, la cationii formatori de structură, valorile electronegativității și intensității legăturilor cation-oxigen sînt mari, fapt ce justifică preponderența legăturilor covalente.

Pentru interes științific și mai ales practic, în vederea exploatării rolului diferit al ionilor în tabelul 4.2 se prezintă principalii ioni formatori și ioni modificatori de structură.

Ionii modificatori de structură prin labilizarea legăturilor chimice au un efect de mărire a capacității hidraulice și deci a eficienței de utilizare.

Tabelul 4.2

Categoria	Cationul	Electronegativitatea elementului	Intensitatea legăturii între cation şi oxigen ($2z/a^2$)	Observaţii
Formatori de structură	P^{5+}	2,1	4,3	
	B^{3+}	2,0	3,22	
	As^{3+}	2,0	3,2	
	Si^{4+}	1,8	3,14	
	Ge^{4+}	1,8	2,65	
	Sb^{3+}	1,8	2,66	
Formatori şi modificatori de structură	Ti^{4+}	1,6	2,08	Pot înlocui Si şi sînt formatori de structură. Luaţi separat nu sînt formaţi de structură
	Sn^{4+}	1,7	1,89	
	Al^{3+}	1,5	1,69	
	Zr^{4+}	1,6	1,55	
II + b	Fe^{3+}	—	1,57	Sînt în partea formatori de structură cu funcţie de concentraţie
	Be^{2+}	1,5	1,51	
	Mg^{2+}	1,2	0,95	
	Ni^{2+}	—	0,95	
	Zn^{3+}	—	0,91	
	Co^{3+}	—	0,91	
	Fe^{2+}	—	0,87	
Modificatori de structură	Pb^{2+}	—	0,53	
	Ca^{2+}	1,0	0,69	
	Sr^{2+}	1,0	0,58	
	Ba^{2+}	0,9	0,51	
	Li^{+}	1,0	0,41	
	BNa^{+}	0,9	0,35	
	K^{+}	0,8	0,27	
	Rb^{+}	0,7	0,22	

Pentru cenuşi un rol esenţial îl au cationii Al_5^{3+}, Si^{+4}; cationul Al^{3+} avînd rază ionică apropiată de a Si are capacitate de substituţie izomorfă, formînd serii solide de structură vitroasă.

În fig. 4.7, *a,b,c* se prezintă schema mecanismului, activării silicaţilor prin transformarea structurii cristaline (*a*), în structuri vitroase (*b*) precum şi formarea structurilor sub influenţa ionilor Ca^2 şi Mg^2 (defecte Frenkel şi Skottky) (*c*).

La structurile cvasicristaline reactivitatea chimică este determinată şi de dezordinea aşezării ionilor de O^{2-} în tetraedrii de SiO_4^{4-} care deformează cîmpul de forţe, imprimîndu-le un impuls de energie.

După opinia noastră, cenuşile calcice şi sulfo-calcice se caracterizează printr-o structură vitroasă alcătuită dintr-un edificiu aluminosilicatic la care ambii ioni Si^{4+} şi Al^{3+} joacă rolul de „formatori", dată fiind cantitatea mai redusă în ioni de Si^{4+} şi concentraţia mare de ioni modificatori de Ca^{2+}.

La cenuşile silico-aluminoase şi alumino-silicioase, dată fiind cantitatea redusă a ionilor de Ca^{2+} care să ocupe spaţiile libere ale scheletului cristalin,

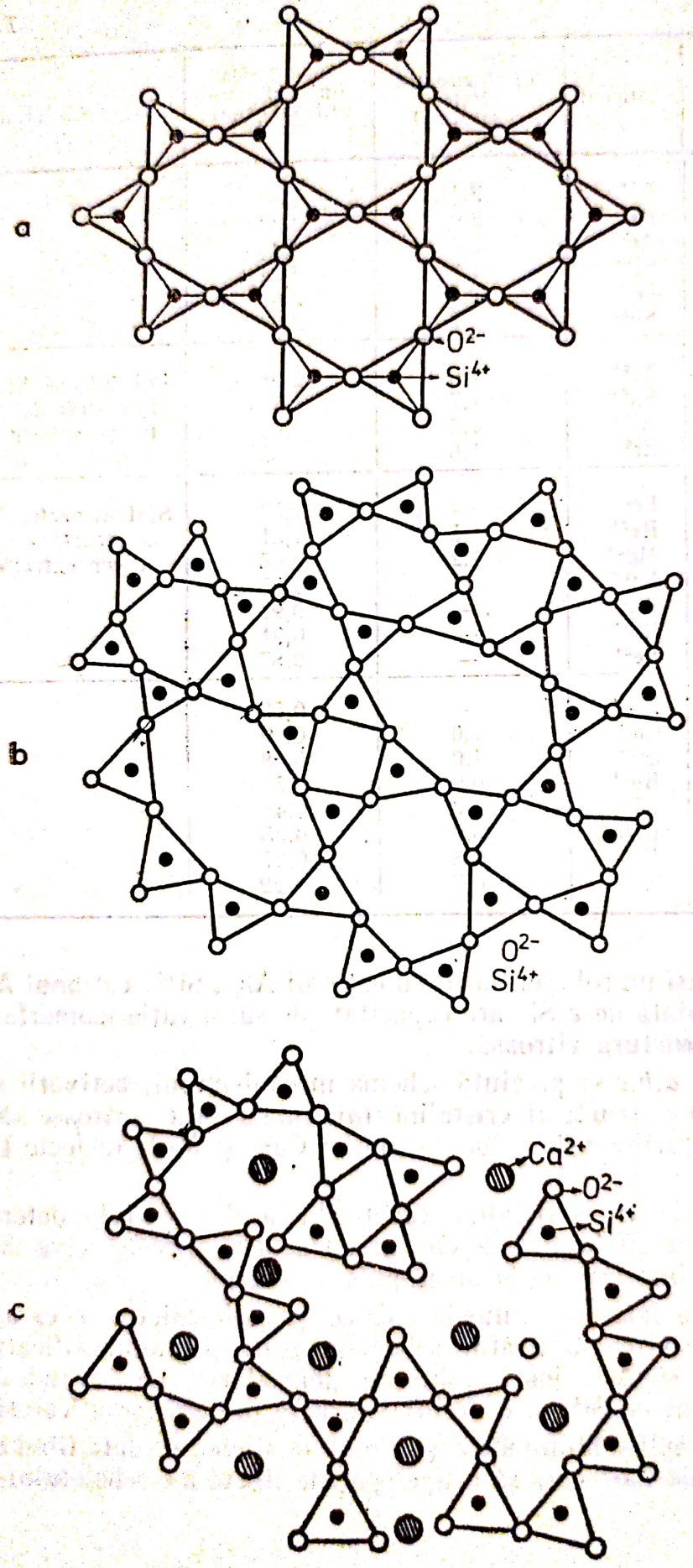


Fig. 4.7

o mare parte din ionii de Al^{5+} se intercalează în aceste spaţii alături de ionii de Ca^{2+}, labilizînd edificiul cvasicristalin şi în consecinţă majorînd indicele de activitate al cenuşii. În acest caz, ionul de Al^{5+} îşi modifică funcţia trecînd de la ion formator la ion modificator de reţea.

Starea cvasicristalină eterogenă a cenuşilor este determinată de imposibilitatea cristalizării topiturilor parţiale datorită răcirii bruşte. Această stare se caracterizează printr-o difuziune structurală cu un conţinut ridicat de energie potenţială. Concomitent cu formarea structurii cvasicristaline eterogene se măreşte şi numărul de defecte structurale, gradul de disociere şi polaritatea, fapt ce contribuie la mărirea suplimentară a activităţii hidraulice a cenuşilor.

Solacolu [4.8] a arătat că discontinuitatea activităţii hidraulice nu poate fi explicată şi înţeleasă integral prin prisma teoriei corelării cu compoziţia oxidică, elaborînd o nouă concepţie bazată pe admiterea prezenţei concomitente a structurilor bifazale şi anume cristalină şi cvasicristalină.

Raportul între fazele cristaline f_c şi cvasicristaline f_{cv} definesc gradul de cristalinitate G_{cr} şi variază pentru cenuşi în dependenţă de caracterul bazic sau acid.

Pentru cenuşile bazice:

$$G_{cr} = \frac{\% f_{cv}}{\% f_c} = \frac{30...50\%}{50...70\%} = 0{,}43 \ldots 1{,}0$$

iar pentru cele acide:

$$G_{cr} = \frac{10...30\%}{70...90\%} = 0{,}11...0{,}43.$$

În funcţie de raporturile între aceste faze, cenuşile de la CTE similar cu zgurile de furnal pot aparţine unui sau mai multor subsisteme de parageneză termică, cu grade diferite ale activităţii hidraulice.

Viteza proceselor de hidratare pentru componenţii cristalini activi (C_2S, CS, CA, etc.) şi pentru structurile cvasicristaline active C_2AS, CAS_2, C_2MS_2 melilitele etc. se măreşte cu gradul de bazicitate, respectiv cu micşorarea potenţialului ionic al acestor cationi (tabelul 4.3).

Tabelul 4.3

Adaos activator	Viteza de hidratare estimată prin apa legată chimic, după 90 zile, %				
	C_3S_2	C_2AS	CAS_2	CMS	C_2MS_2
Fără	6,29	2,02	0,284	5,20	9,60
2% $CaCl_2$	10,50	1,90	0,83	7,71	8,70

Solacolu şi colaboratorii [4.8] estimînd viteza reacţiilor cu apa a unor silicaţi de calciu după valoarea rezistivităţii electrice a suspensiilor diluate au stabilit curbele din fig. 4.8.

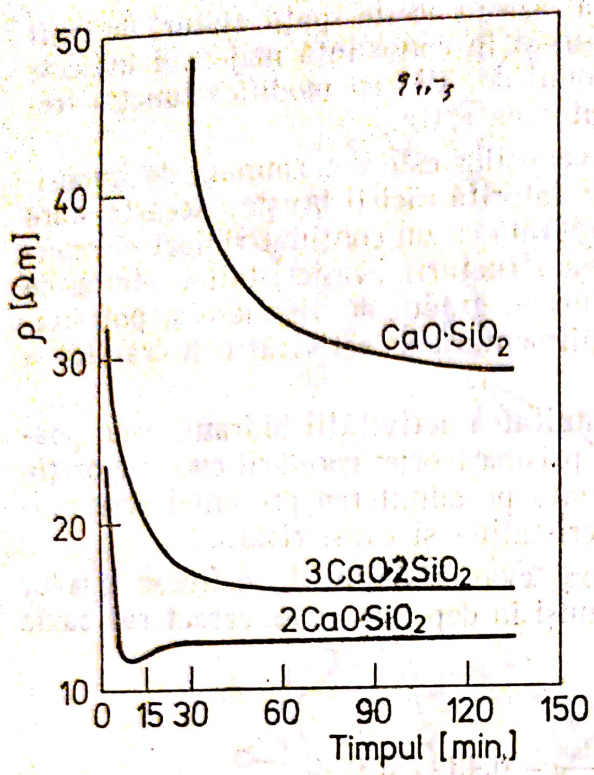


Fig. 4.8

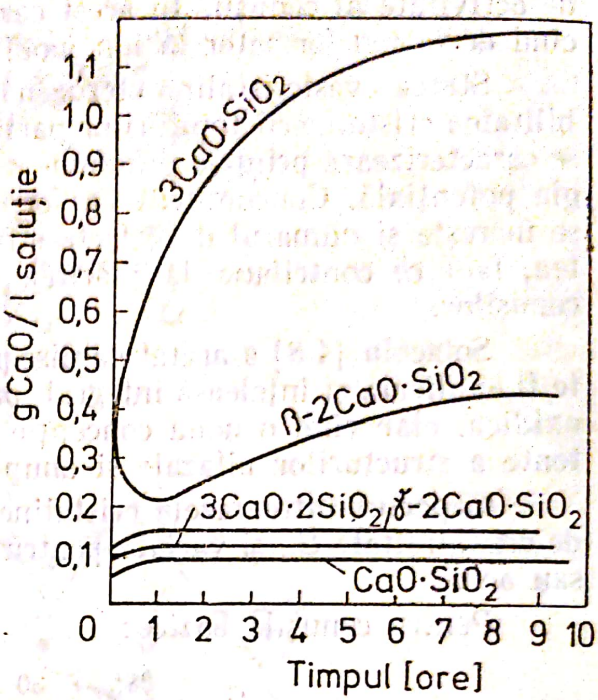


Fig. 4.9

Rezultatele obținute sînt în concordanță cu variația concentrației CaO în soluție la hidratarea acestor silicați (fig. 4.9).

Din compararea datelor din fig. 4.8 și 4.9 obținute la hidratarea lui C_2S, C_3S_2 (rankinit) și CS (wollastonit) rezultă că silicatul cu bazicitate ridicată prezintă viteze mai mari de interacție cu apa, respectiv de hidratare și întărire.

Solacolu [4.9] caută să explice această comportare diferită la hidratare-hidroliză prin efectul de labilizare al rețelei cristaline, respectiv cvasicristaline eterogene prin adiția cationului de Ca^{2+}. Dată fiind discrepanța considerabilă dintre intensitatea cîmpului electrostatic al Si^{4+} și Ca^{2+} în rețeaua Si—O—Ca ionul de O^{2-} este puternic polarizat de ionul Si^{4+}, ceea ce se reflectă în labilizarea legăturii care este cu atît mai evidentă cu cît crește raportul CaO/SiO_2. În ceea ce privește hidratarea silicaților dubli de calciu și magneziu prezenți în cenuși, ca de altfel și în zguri, Solacolu [4.16] constată că aceștia posedă o viteză de reacție mult mai mare decît silicații simpli de magneziu sau de calciu.

Teoreanu [4.17] ajunge la aceeași concluzie prin compararea rezistențelor mecanice obținute pe silicați dubli de Ca și Mg.

În ce privește hidratarea altor compuși prezenți în cenușile calcice sau sulfo-calcice determinarea prin analogie cu zgurile de furnal se pot formula următoarele ipoteze:

— C_2AS și CAS_2 în stare cristalină sau cvasicristalină (vitroasă) se caracterizează printr-o viteză lentă de hidratare care duce la o structură de rezistență fără importanță practică.

Prin cercetări roentgenografice (interferenţe la 2,35 Å, 2,87 Å 4,17 Å, 6,28 Å) s-au reuşit să se demonstreze că gehlenitul se hidratează sub forma hidratului de gehlenit [4.18; 4.19]

$$C_2AS + Hn \rightarrow C_2ASHn. \qquad (4.5)$$

În derivatograma din fig. 4.10 se pot observa trei efecte termice, primul la 105°C specific pierderii apei fizice, al doilea la 260°C pierderea apei legate prin forţe fizico-chimice în structura gehlenitului şi al treilea la 710°C de decarbonatarea $CaCO_3$ existent, aşa cum rezultă din diagrama analizei termice într-o proporţie foarte redusă.

Pentru anortit au putut fi decelate roentgenografic după doi ani de hidratare, compuşi de tip tombermoritic, hidroaluminaţi de calciu şi serii izomorfe de hidrogranaţi.

Hidradarea melilitelor vitroase care sînt soluţii solide de gehlenit şi akermanit formate după substituţia izomorfă:

$$Si^{4+} + Mg^{2+} \rightleftarrows Al^{3+} + Al^{3+}$$

permit să se tragă concluzia că se pot obţine structuri de rezistenţă posibile de utilizat în practică.

C_2S, CA şi C_3A_5 prezenţi în cenuşile calcice şi sulfio-calcice se recunoaşte unanim că au oproprietăţi hidraulice, reacţiile de hidratare-hidroliză decurgînd după scheme cunoscute [4.20].

Ipoteza cvasocristalină eterogenă a silicaţilor vitroşi elaborată de Solacolu [4.5] a permis să se explice corelaţiile dintre proprietăţile hidraulice

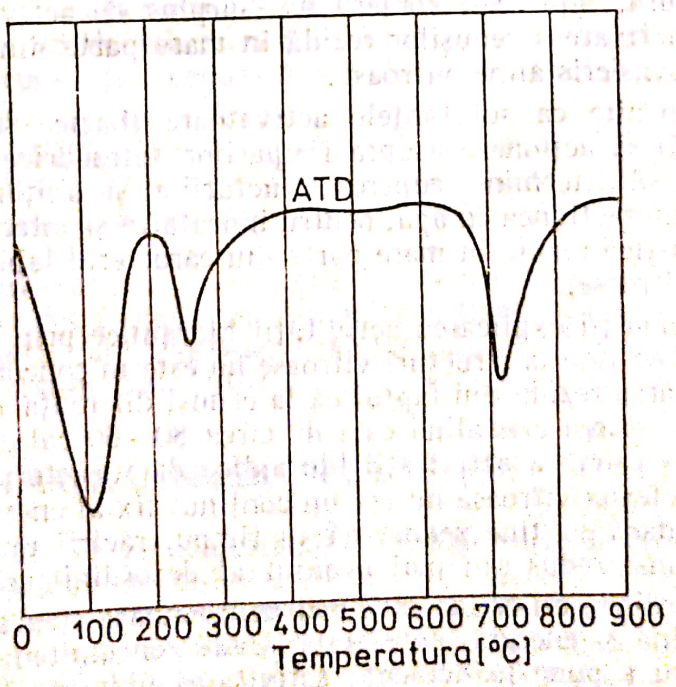


Fig. 4.10

ale zgurilor de furnal și a creat posibilitatea autorului [4.21] de a extinde aceste teorii și pentru explicarea activității hidraulice a cenușilor în special cele de tip calcic și silico-aluminos, în funcție de paragenezele de echilibru termic.

Discontinuitatea variației proprietăților hidraulice la cenuși și zguri, neputînd fi elucidată prin criteriu compoziției oxidice pare a fi just explicată prin apartenența zgurilor și cenușilor la diverse subsisteme de echilibru termic fazal. În acest context se poate concepe capacitatea de hidratare și întărire a zgurilor și cenușilor, ca fiind în dependență de coexistența fazelor cvasicristaline eterogene. Aceste faze se caracterizează printr-un grad mai mult sau mai puțin evident, la o activitate cu diverse substanțe (bazice, sulfatice etc.) cu care dau respectiv reacții de hidroliză-hidratare ce stau la baza structurii de rezistență.

În virtutea acestor concepții, devine posibilă explicarea comportărilor diferențiate ale cenușilor prin analogie cu a zgurilor în raport cu substanțele activatoare.

4.2.3. Ipoteza structurilor vitroase labile

Se cunoaște în general că o structură vitroasă dispune de energie potențială superioară în comparație cu structurile cristaline.

Acest fapt se reflectă pozitiv asupra activității hidraulice a cenușilor în sensul că cele cu un conținut mărit de fază vitroasă chiar printr-o activare bazică etc. dau structuri de rezistență superioare și chiar la termene reduse.

Faza vitroasă fiind concepută ca o stare dezordonată dispune de legături labile în structură, fapt ce-i conferă un surplus de activitate hidraulică. Capacitatea de activare a cenușilor rezidă în mare parte din caracterul labil al structurilor cvasicristaline vitroase.

Aceasta permite ca substanțele activatoare (bazice sau cu hidroliză bazică sau acidă) să acționeze asupra grupărilor tetraedrice SiO_4^{4+} și AlO_4^{5+} și, în consecință, să determine ruperea structurilor și adiția ionilor de Ca^{2+} făcînd posibilă interacțiunea cu apa, pentru hidratatre și întărire a ceunușilor. Această caracteristică rezidă în mare parte din caracterul labil al structurilor cvasicristaline vitroase.

În aceste condiții explicarea activității hidraulice prin prisma conținutului superior de energie la structuri vitroase nu este în concordanță cu datele practice. Justificarea rezidă din faptul că la cenuși diferența de energie între starea vitroasă și starea cristalină este de circa 80—60 cal/g constituind un factor aditiv de creștere a activității hidraulice dar nedeterminant.

Faptul că rețeaua vitroasă nu are un conținut fix al energiei potențiale este explicabil dacă se ține seama că în timpul răcirii unele faze pot să ajungă un grad mai redus sau mai avansat al dezordinii cristaline.

Cu cît dezordinea cristalină este mai neînsemnată structura se aproprie de starea cristalină și energia potențială scade concomitent cu activitatea hidraulică. Pentru a pune în evidență activitatea hidraulică diferențiată a cenușilor în dependenăță de conținutul de fază vitroasă s-au efectuat cercetări

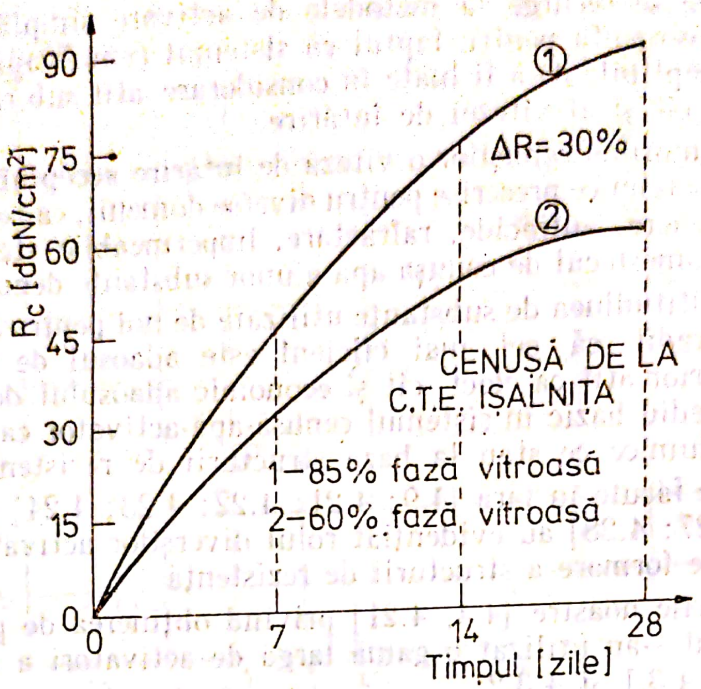


Fig. 4.11

de activare cu $Ca(OH)_2$, utilizînd drept indice al activităţii hidraulice rezistenţa la compresiune la 7 şi 28 de zile. Încercările au fost făcute cu două tipuri de cenuşi, prima avînd 85% şi a doua 60% fază vitroasă.

Probele pentru ambele cazuri au fost confecţionate cu 15% $Ca(OH)_2$ şi cu apa pentru consistenţă normală. În condiţiile întăririi normale rezistenţa la compresiune la 28 de zile vezi (fig. 4.11) indică un spor de 30% pentru probele confecţionate din cenuşă cu 85% fază vitroasă, faţă de cele cu 60% fază vitroasă.

Considerînd drept indice al activităţii hidraulice rezultatele mecanice, se confirmă justeţea ipotezei care exprimă capacitatea de întărire a cenuşilor prin prisma preponderenţei şi labilităţii structurii vitroase faţă de structra cristalină.

Trebuie ţinut seama însă de faptul că cenuşile de la CTE, giind mult mai puţin studiate decît zgurile de furnal, rezultatele obţinute pînă în prezent cu privire la factorii care generează activitatea hidraulică trebuie considerate ca fiind într-un stadiu mai puţin avansat susceptibil de ample completări.

4.3. ACTIVAREA CENUŞILOR DE LA CTE

Cenuşile de la CTE posedă caracteristici hidraulice de întărire în prezenţa unor substanţe chimice denumite generic activatori.

Prin procesele de activare, indiferent de natura lor, se urmăreşte declanşarea unor reacţii chimice şi procese fizice care să determine în final obţinerea unei structuri de rezistenţă şi durabilitate similară cu a lianţilor hidraulici (cimenturi silicioase, aluminoase, varuri hidraulice etc.).

În practică se recurge la metodele de activare simplă sau complexă, aditivă sau convergentă pentru faptul că sistemul cenușă-apă nu are proprietăți liante susceptibile de a fi luate în considerare atît sub raportul rezistențelor mecanice, cît și al vitezei de întărire.

Pentru a imprima cenușilor o viteză de întărire acceptabilă cu atingerea unor performanțe tehnice prescrise pentru diverse domenii, ca betoane obișnuite, hidrotehnice, rutiere, antiacide, rafractare, impermeabile etc. se recurge la introducerea în amestecul de cenușă-apă a unor substanțe denumite activatori.

Dintre multitudinea de substanțe utilizate de noi pentru activarea cenușii (4.3.1) s-a dovedit că cel mai eficient este adaosul de CaO. Oxidul de calciu este superior atît ca efect, cît și economic adaosului de ciment, întrucît crează un mediu bazic în sistemul cenușă-apă-activator capabil să declanșeze reacțiile chimice ce stau la baza structurii de rezistență.

Cercetările făcute în țară [4.9; 4.21; 4.22; 4.23; 4.24] și în străinătate [4.25; 4.26; 4.27; 4.28] au evidențiat rolul diverșilor activatori în procesele fizico-chimice de formare a structurii de rezistență.

În cercetările noastre [4.4, 4.21] privind obținerea de produse din cenușă fără ciment s-au utilizat o gamă largă de activatori a căror efecte vor fi prezentate în 4.3.1 și 4.3.2.

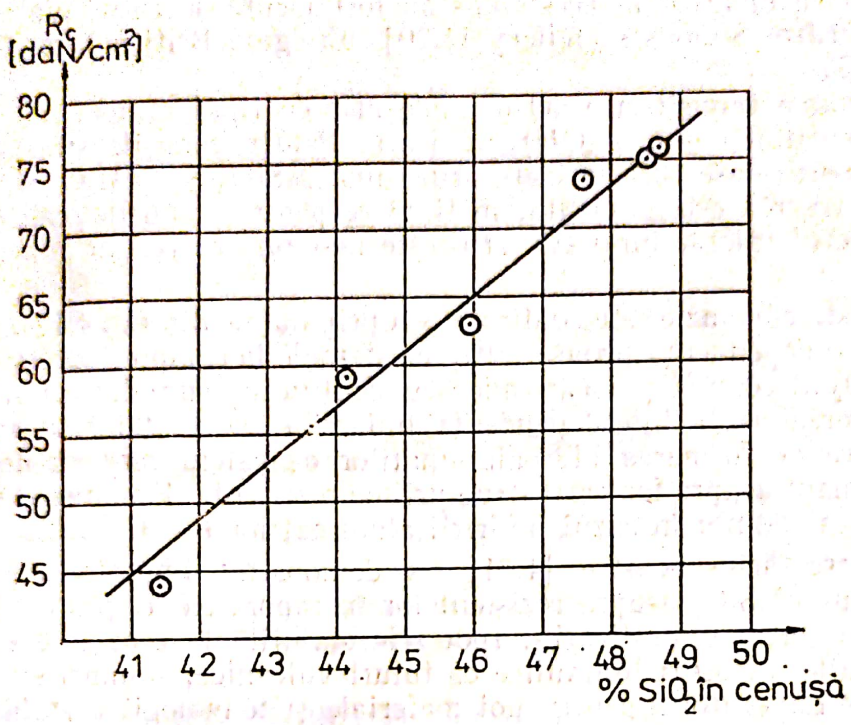
În general activarea cenușilor, ca de altfel și a altor adaosuri hidraulice, zgură, trasuri sterile etc. care se caracterizează prin proprietăți hidraulice acide, se efectuează plecînd de la premiza aducerii sistemului adaos-apă în contact cu o substanță bazică (CaO, $Ca(OH)_2$ sau cu o hidroliză bazică (Na_2SIO_3, ciment etc.).

În acest context vor fi tratate acțiunea bazică cu sau fără electroliți ($CaCl_2$, CaF_4, Na_2SiO_3, Na_2F_6Si, $CaCO_3$). Acțiunea sulfatică în cazul cenușilor și în ipoteza utilizării electroliților cu acțiune convergentă nu a dat rezultate echivalente cu activarea zgurilor, motiv pentru care s-a renunțat la ea, utilizînd exclusiv activarea bazică mult superioară sub toate aspectele tehnico-economice.

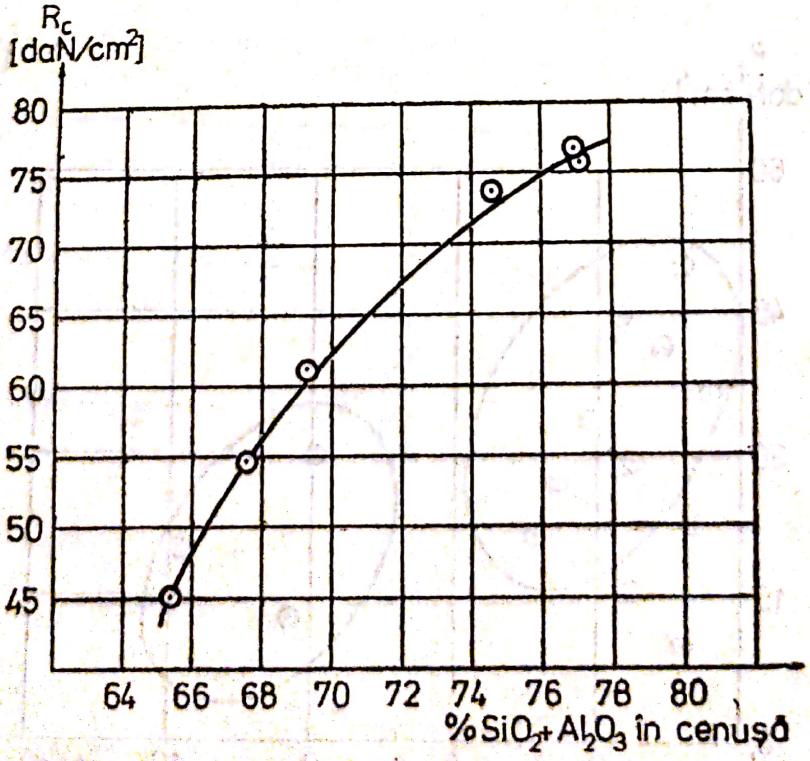
Așa cum s-a arătat în [4.20] din examinarea critică a teoriilor care stau la baza activării cenușilor, inclusiv a altor materiale cu activitate hidraulică, noi considerăm că atît structurile microcristaline eterogene active, conținutul energetic superior al structurilor vitroase dezordonate, cît și compoziția chimico-mineralogică constituie factori aditivi ai activității hidraulice, rolul fiecăruia fiind mai mult sau mai puțin determinant în anumite circumstanțe termodinamice și cinetice.

4.3.1. Activarea cu CaO

Sînt cunoscute reacțiile între componenții cenușii $SiO_2.Al_2O_3.Fe_2O_3$ și CaO. Cinetica proceselor fizico-chimice la activarea cu calciu, și deci implicit obținerea structurii de rezistență, depinde de o serie de parametri. Unii dintre aceștia sînt dependenți de particularitățile cenușii caracterizate prin conținutul în $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$, suprafața specifică, cristalinitate, conținut în carbon etc., iar de condițiile de întărire, durată, temperatură, umiditate


R_c [daN/cm²]
80
75
70
65
60
55
50
45
41 42 43 44 45 46 47 48 49 50
% SiO_2 în cenuşă

a


R_c [daN/cm²]
80
75
70
65
60
55
50
45
64 66 68 70 72 74 76 78 80
% SiO_2+Al_2O_3 în cenuşă

b

Fig. 4.12

etc. Studii sistematice în acest sens au fost făcute de către Watt şi Thorne [4.29], de către Simons şi Jeffery [4.30] sub egida British Coal Uitilization şi C.E.G.B.

Activarea cenuşii cu CaO depinde atît de tipul cenuşii, cît şi de calitatea şi cantitatea de Ca $(OH)_2$ utilizată. Pentru cenuşile silico-aluminoase şi alumino-silicioase caracterizate prin suma $\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3 > 70\%$ activarea este eficientă, în timp ce pentru cenuşile calcice şi sulfocalcice efectul interacţiunii cu varul este nesemnificativ din punct de vedere practic.

Această concluzie este confirmată şi prin datele din fig. 4.12 *a*, *b*, de unde se observă o dependenţă liniară între rezistenţele la compresiune şi de conţinutul de SiO_2 al cenuşii şi logaritmică cu conţinutul cumulat cu Al_2O_3 [4.36].

Abaterea de la interdependenţa liniară a rezistenţelor în cazul *b* este determinată de formarea hidroaluminaţilor de calciu care au un efect mai puţin pregnant asupra formării structurii de rezistenţă. Fenomenul este similar cu cel sesizat de noi în cazul întăririi aluminaţilor (v. 3. 5...).

În cercetările noastre [4.31] s-a demonstrat importanţa deosebită a conţinutului în SiO_2 asupra rezistenţelor în raport cu conţinutul în Al_2O_3 şi Fe_2O_3, mai puţin semnificativ. Ipotezele stabilite la cenuşi se extrapolează şi la celelalte adaosuri hidraulice ca tufuri vulcanice, şlamuri silicioase etc., pentru care Laboratorul pentru noi materiale şi tehnologii a stabilit reţete şi procedee neconvenţionale de întărire net superioară tehnologiilor cunoscute şi care se aplică pe platforma industrială „Gh.Gheorghiu-Dej", precum şi la unele unităţi de construcţii din Oradea, Buzău, Constanţa, Deva etc. [4.32, 4.35].

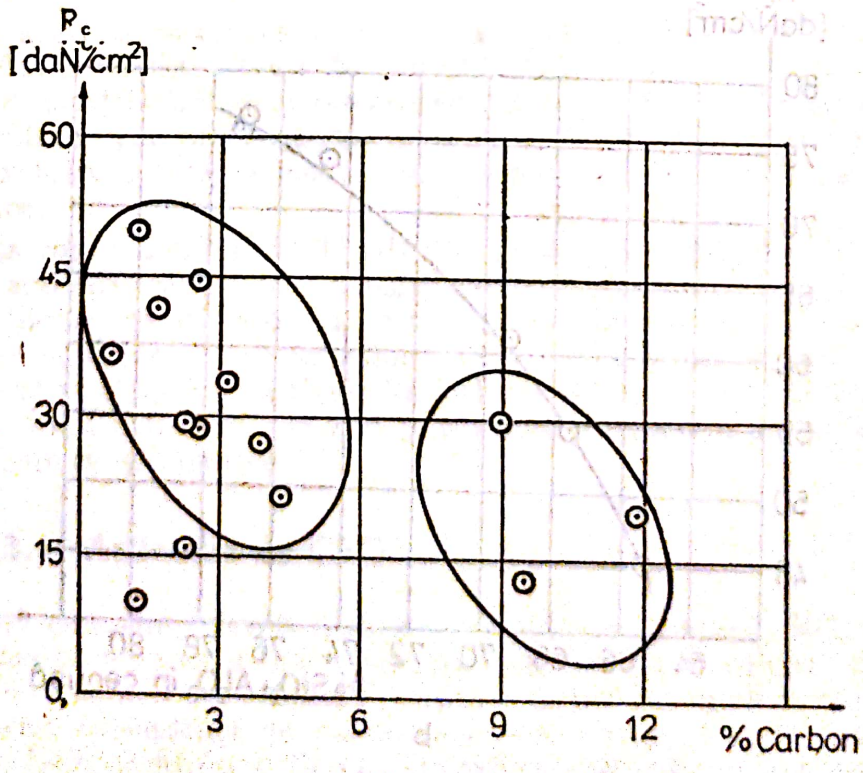


Fig. 4.13

În ceea ce priveşte efectul conţinutului de carbon, în [4.36] se constată o influenţă negativă asupra rezistenţelor (fig. 4.13). La un procent de carbon de 1,5% rezistenţele ating circa 50 daN/cm², la 90 zile, pentru ca la un conţinut de 4% să scadă la 17 daN/cm².

În practică este periculos să se utilizeze cenuşi cu un conţinut mai mare de 3%, contrar unor norme internaţionale care acceptă chiar 10%. Scăderea considerabilă a rezistenţelor concomitent cu creşterea procentului de carbon se explică prin efectele negative convergente legate de mărirea de volum cu umiditatea, conţinutul în SO_3 şi secţiunile de minimă rezistenţă a acestora. Efectele negative menţionate limitează conţinutul în cărbune sau în substanţe nearse a cenuşilor româneşti la maximum 3% (STAS 8819/80).

Pe baza cercetărilor din [4.32] s-au pus la punct reţete şi porcedee brevetate care permit utilizarea cenuşilor cu conţinut de cărbune pînă la 10%, inclusiv a celor umede de haldă.

Asupra calităţii betoanelor cu cenuşă o influenţă deosebită o prezintă conţinutul în fază sticloasă (fig. 4.14, *a*), suprafaţa specifică (fig. 4.14, *b*) şi densitatea (fig. 14.4 *c*) [4.36].

Creşterea rezistenţelor cu conţinut în fază sticloasă se poate corela cu aportul acestei faze la creşterea densităţii şi a suprafeţei specifice aşa cum s-a menţionat în [1.4].

Între cele trei caracteristici ale cenuşilor există o strînsă interdependenţă, fapt ce determină un efect analog asupra rezistenţelor mecanice (alura similsă a curbelor rezistentei la compresiune).

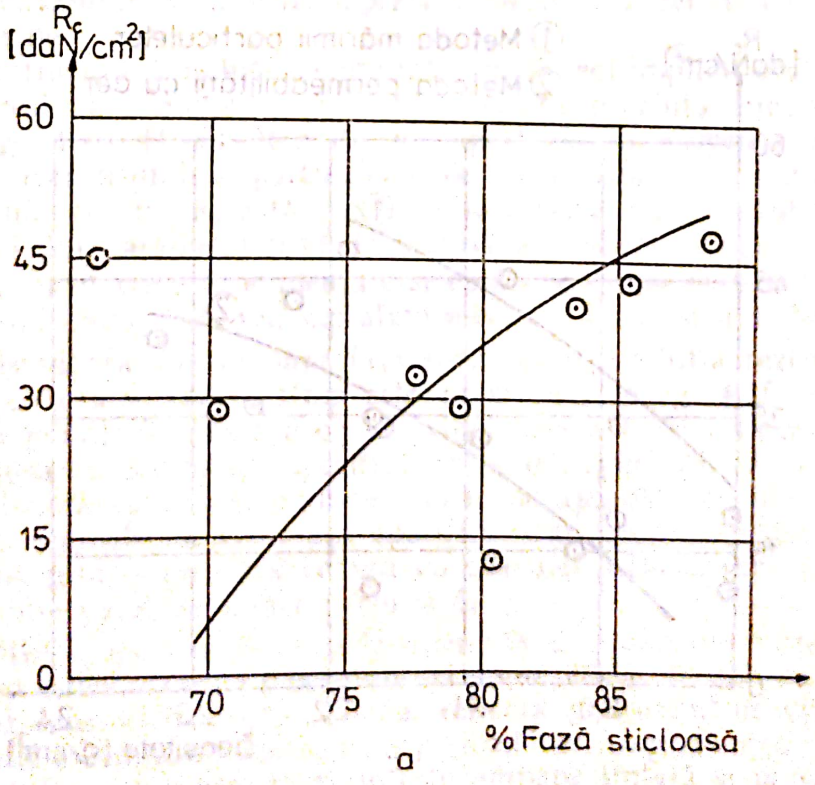
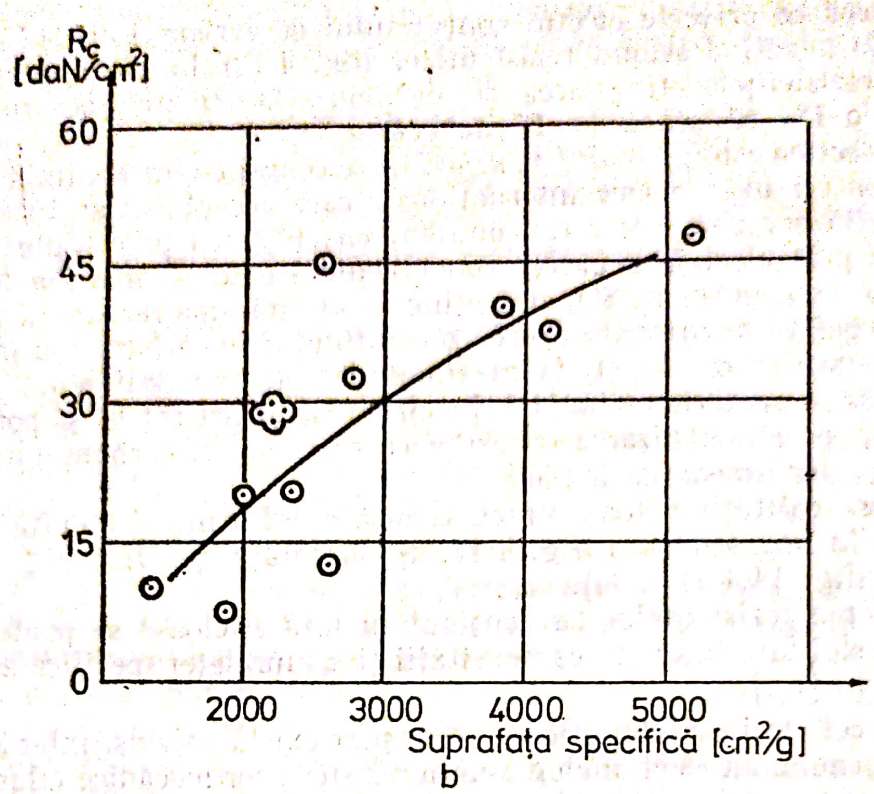


Fig. 4.14


Rc
[daN/cm²]
60
45
30
15
0
2000
3000
4000
5000
Suprafața specifică [cm²/g]
b

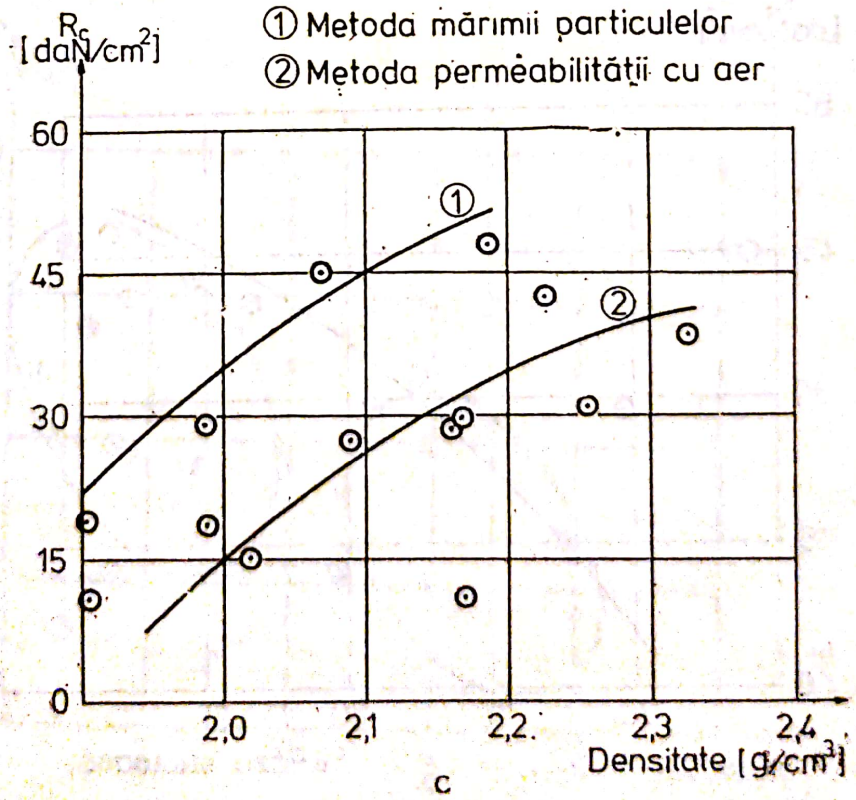

Rc
[daN/cm²]
① Metoda mărimii particulelor
② Metoda permeabilității cu aer
60
45
30
15
0
①
②
2,0
2,1
2,2
2,3
2,4
Densitate [g/cm³]
c

Fig. 4.14

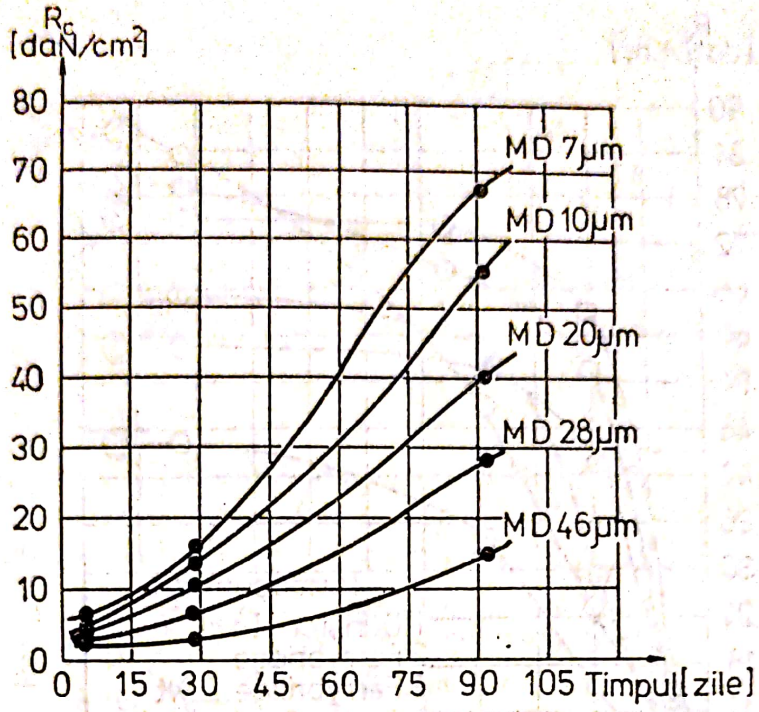


Fig. 4.15

Pentru a avea un criteriu de comparaţie privind efectul cenuşilor cu aportul dozajului de ciment, suprafaţa specificată trebuie evaluată după metoda Blaine.

O influenţă deosebită asupra întăririi şi deci implicit asupra rezistenţelor la compresiune a cenuşilor activate cu CaO o prezintă dimensiunea particulelor (fig. 4.15) [4.36]. Rezultă un aport dublu asupra rezistenţelor prin scăderea dimensiunilor particulelor de la 28μmm — 10μmm. În realitate, după opinia noastră această concluzie se corelează cu efectul suprafeţei specifice, cei doi parametri fiind în strînsă i nterdependenţă.

S-a putut pune în evidenţă clar corelaţia dintre rezistenţele mecanice şi conţinutul în $SIO_2 + Al_2O_3$, suprafaţa specifică, cantitatea de fază sticloasă etc.

Dependenţa dintre suprafaţa specifică şi evoluţia rezistenţelor mortarelor de cenuşă şi var în timp este prezentată în fig. 4.16, conform cercetărilor din [43.6]. Se observă că în prima perioadă de întărire pînă la 90 de zile, cenuşa cu suprafaţa specifică mare (Ferrybridge) are viteze superioare de întărire ca apoi să se plafoneze în timp, ajungînd la 380 zile să fie depăşite de cenuşile cu suprafaţa specifică mai mică (Dunston). Cea mai redusă rezistenţă o prezintă cenuşa cu cea mai scăzută suprafaţă specifică pe întregul intervalul de întărire (curba *6*).

În timp, dacă la 90 de zile diferenţa de rezistenţă între cenuşa cu suprafaţa specifică maximă şi cea minimă era de 300%, la 380 de zile diferenţele au scăzut sensibil la 170%. Acesta reflectă gradientul de viteză de întărire mai scăzut a cenuşilor fine după o perioadă de timp. Pentru cenuşa de Dunston evoluţia rezistenţei în timp este aproape liniară şi permit să se releve rolul important al suprafeţei specifice asupra gradientului de viteză.

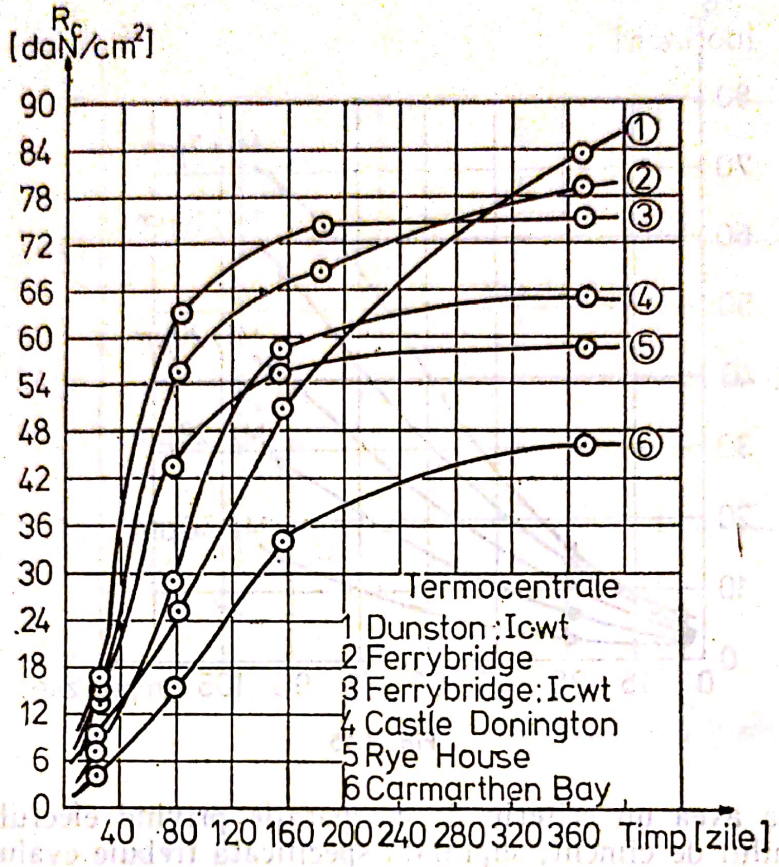


Fig. 4.16

O asemenea ipoteză relevă faptul că viteza reacţiei între var şi cenuşă este proporţională cu suprafaţa cenuşii şi cu produşii de reacţie.

Influenţa condiţiilor normale şi accelerate de întărire asupra rezistenţelor mecanice este dată în fig. 4.17 şi în acest caz se observă că în condiţii normale cenuşile cu suprafaţă specifică mare dau rezistenţe superioare [4.36]. Discrepanţa între rezistenţe este mai mare la vîrste tinere. Aşa cum era de aşteptat, întărirea la 50°C, accelerează reacţiile de hidratare, în prima perioadă (28 zile), după care indiferent de tipul de cenuşă, rezistenţele se plafonează.

Întărirea la 50°C pentru perioada de 28 zile asigură rezistenţe echivalente cu întărirea normală (20°C) la o durată de 180 zile.

Această constatare scoate în evidenţă efectul temperaturii ridicate asupra legării ca în prima perioadă, după care reacţiile decurg foarte lent cu influenţe nesemnificative asupra rezistenţelor la compresiune.

După 160 zile rezistenţele mortarelor cenuşă-var întărite normal (20°C) sînt superioare şi cu pante ascendente faţă de mortarele încălzite la 50°C pentru care rezistenţele s-au plafonat la 28 zile. Este posibil ca aceste rezultate să fie parţial influenţate de insuficienţa de apă pentru hidratare. Această concluzie a fost confirmată de experienţele făcute în cadrul Laboratorului pentru noi materiale şi tehnologii ICB, care, studiind întărirea în apă caldă a mortarelor de cenuşă-var, au constatat evoluţia rezistenţelor pînă la 60—70 zile [4.33].

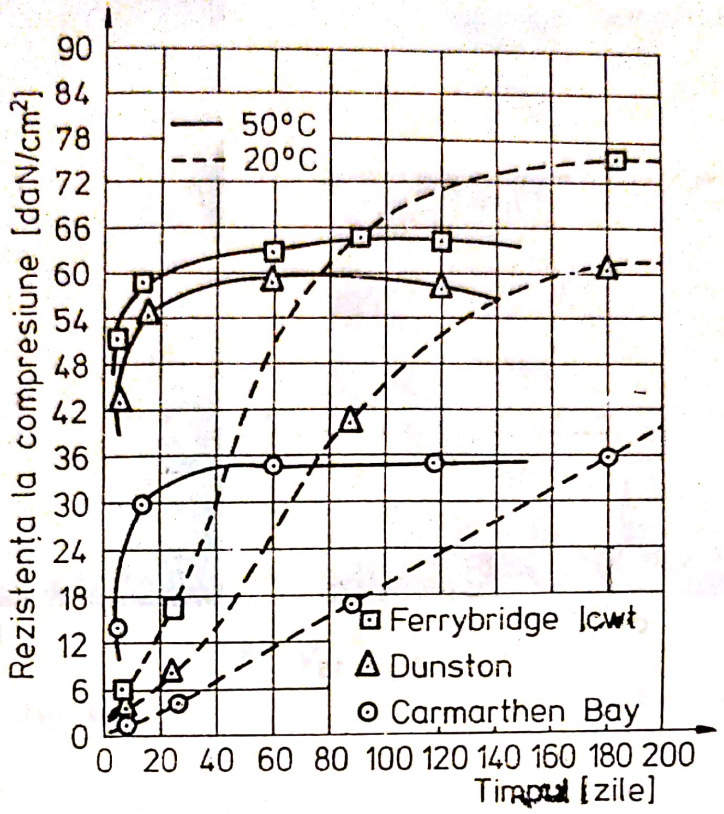


Fig. 4.17

4.3.2. Activarea convergentă cu baze şi electroliţi

Efectul adaosului de electroliţi asupra activării cenuşii a fost studiat de către noi [4.34].

Dintre electroliţii cercetaţi ($CaCl_2$, $CaCO_3$, NaOH, HCl, Na_2SiO_3), s-a dedus că florurile şi clorurile au acţiune puternic activantă în prima perioadă de întărire, ca apoi rezistenţele să fie mai reduse după 28 zile.

Pentru explicarea acestui efect s-a recurs la interpretarea microfotografiilor electronice (fig. 4.18 *a*, *b*,) efectuate de noi [4.37].

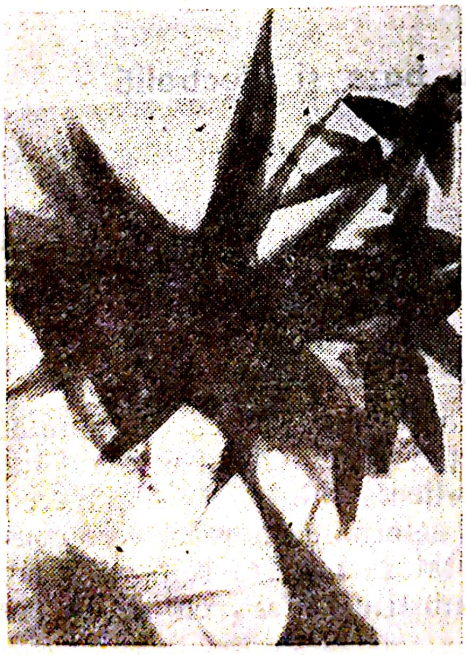
În cazul din fig. 4.18 *a*, particula de cenuşă sferică cu suprafaţa sticloasă prezintă o inhibiţie iniţială a reacţiei cu $Ca(OH)_2$; în cazul fig. 4.18 [4.37] prin tratarea cu CaF_2 se distruge pelicula subţire de sticlă, creindu-se o suprafaţă specifică mult mai mare care determină o reactivare considerabilă a cenuşii în prezenţa $Ca(OH)_2$. Constatare noastră rămîne valabilă şi pentru cazurile (fig. 4.19 *a*, *b*,) cînd s-a substituit CaF_2 cu HCl (cazul *a*) şi $CaCl_2$ (cazul *b*).

Scăderea rezistenţelor pe parcurs fig. 4.20 este determinată în cazul utilizării electroliţilor menţionaţi de efectul contracţiilor mai ridicate şi probabil şi de deformarea componentului C_3AH_6, hexagonal format aşa cum se vede în fig. 4.21 prin reacţia dintre Al_2O_3 din cenuşă şi $Ca(OH)_2$ în soluţie [4.37].

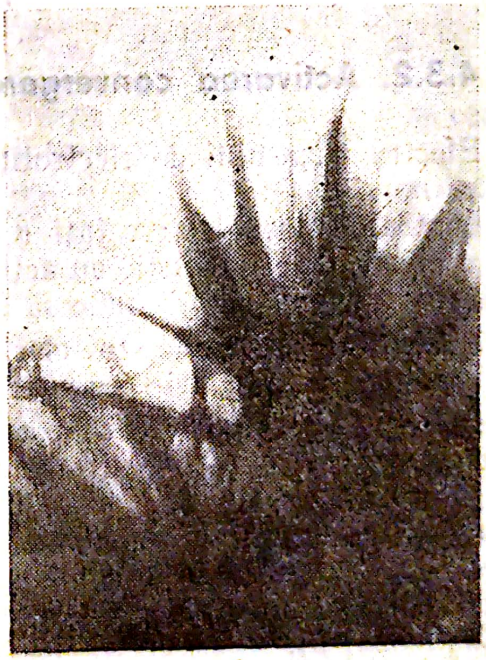
a

b

Fig. 4.18 *



a



b

Fig. 4.19 *

* Fotomicroscopii electronice efectuate de N.I. Voina. Laboratorul pentru noi materiale şi tehnologii I.C.B. [4.37].

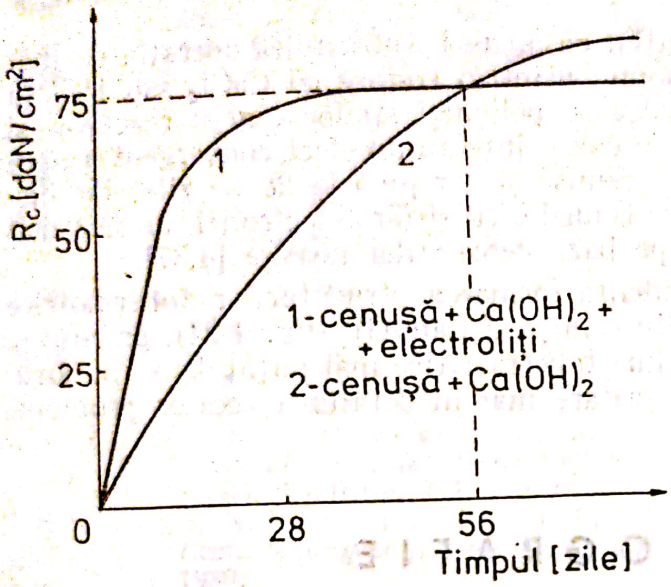


Fig. 4.20

Fig. 4.21*

Fig. 4.22*

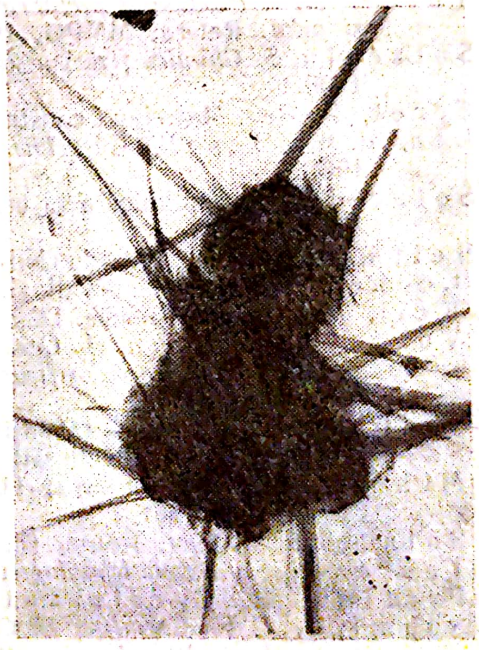


Fig. 4.23*

* Fotomicroscopii electronice [4.37] (colecţia Voina)

Componentul C_3AH_6 poate reacționa cu $CaCl_2$ cu formarea de clorhidroaluminați cu mărire de volum și apariția de tensiuni care diminuează structura de rezistență.

Cercetările noastre au evidențiat că poate fi substituită operația de măcinare a cenușii, ineficientă economic printr-o tratare cu $CaCl_2$ sau HCl în proporție de 1—2%, pentru distrugerea peliculei sticloase greu reactive și mărirea suprafeței specifice. Ambele consecințe au un efect convergent asupra accelerării vitezei de reacție dintre cenușă și var pînă la 28 de zile, iar discrepanțele de rezistență finale între cenușile cu și fără electroliți nu sînt atît de semnificative pentru practică pe baza cercetărilor noastre [4.37].

S-a reușit să se pună în evidență formarea strucuturilor tobermotrice de HSC prin reacția dintre SiO_2 din cenușă și $Ca(OH)_2$ (fig. 4.24), precum și cristale aciculare de $Ca(OH)_2$ și geluri tobermoritice mai puțin dense în jurul particulei de cenușă (fig. 4.23) O tratare mai în detaliu a acestor probleme se găsește în cap. 6 și 9.

BIBLIOGRAFIE

4.1. Juravliev, V. F. *Chimia lianților* (trad. din limba rusă). Ed. construcțiilor și materialelor de construcții, București 1953.
4.2. Toreanu, I., Moldovan, V., Georgescu, M., Munteanu. *Bazele fizico-chimice ale întăririi lianților anorganici*. Ed. did. și pedagogică, București, 1972.
4.3. Voina, N. I., Balica, V., *Principiul și efectele întăririi în CIF a betoanelor din cenușă fără ciment*. Sesiune de comunicări științifice I.C.B., 1979.
4.4. Voina, N. I. *Produse și prefabricate din beton din cenușă fără ciment, fază laborator și pilot*. Referat MMPG, 1979.
4.5. Solacolu, S. *Chimica fizică a silicaților tehnici*, Ed. II, Editura tehnică, București, 1968.
4.6. Feret, R. Rev. Materiaux constr. et Trav. Publ., Nr. 281, 282, 288, 293.
4.7. Lea, F. M., Desch, Ch. *The Chemistry of cement and concrete*. London, Arnold, 1956.
4.8. Solacolu, S. Comunicare la congresul XXXVI de Chimie Industrială, Bruxelles, 1966.
4.9. Baltă, P. Rev. des Mat. de Constr., Nr. 583, 95, 1964.
4.10. Locher, F. W. Zement-Kalk-Gips, 11, (6), 254, 1958.
4.11. Keil, F. Hochofenschlache. Düsseldorf, Verlang Stahleisen, 1949.
4.12. Voina, N. I., Robu, I. *Caracteristicile fizico-chimice și mineralogice ale cenușilor și posibilitățile de valorificare*. I-a Conferință Națională de valorificare a cenușilor, Deva, 1973.
4.13. Voina, N. I. Brevet de Invenții OSIM, Nr. 71654/1972.
4.14. Solacolu, S. Zement-Kalk-Gibs, p. 125, 1958.
4.15. Minnik, W. I., Simons, H. S., Proc. Am. Soc. Test. Mat., 54, ASME. Publ. 61 WA-313, 1961.
4.16. Solacolu, S. Rev. Roum. Chim., 11, 1966.
4.17. Teoreanu, I. *Bazele tehnologiei lianților*. Editura tehnică, București, 1975.
4.18. Fratini, N., Turriziani, R. Ric. Sci. 24, 1654, 1954.
4.19. Schmidt, C. H. *Chemistry of Cement*. Proceedeedings of the Fourth International Symposium, Wsahington, 1960.
4.20. Voina, N. I. *Materiale de construcții*. Editura tehnică, București, 1974.
4.21. Voina, N. I. Sesiunea de comunicări științifice, ICB, 1979.
4.22. Teoreanu, I., Georgescu, M. Buletinul Institutului Politehnic București, 32, 27, 1971.

Scanned with OKEN Scanner

4.23. Teoreanu, I. ş.a. Lucrarea comunicată la al 39-lea Internaţional de Chimie Industrială, Bucureşti, 1970.
4.24. Voina, N. I., Tudor, D. *Analytical methods for coal and coal products*, vol. II, chap. 37. Academic Press, New York, 1978.
4.25. Constantinov, V., Pujanov, G. Stroit Mat., nr. 8, 33, 1960.
4.26. Eipeltaner, E. Radex — Rundschau nr. 3, 585, 1969.
4.27. Mancheè, H. Rev. de Mat. de Constr., nr. 541, 227, 1960.
4.28. Butt, M. ş.a. Himiè, 176, (1), 7, 1956.
4.29. Watt, J. D., Torne, D. J. BCURA. Analytical Dept. Report., 1962.
4.30. Simons, H. S., Jeffrey, J. W. J. App. Chem., 10, 1960.
4.31. Voina, N. I. *Produse şi prefabricate din beton de cenuşi şi concentrat „C" întărite prin procedee neconvenţionale*. Referat Laboratorul pentru noi materiale şi tehnologii, I.C.B. 1978.
4.32. Voina, N. I. *Referat de sinteză privind valorificarea tufurilor şi a altor adaosuri hidraulice*. Simpozion ICPMSN-CO.P.I.S.E.E., Cluj-Napoca, 1979.
4.33. Voina, N. I., Robu, I., Balica, V. *Procedeu şi compoziţii pentru obţinerea de produse şi prefabricate fără ciment din cenuşă*, Propunere Brevet OSIM, nr. 101647, 1980.
4.34. Voina, N. I., Olteanu, C. *Eficienţa tehnico-economică şi perspectivele extinderii procedeului ICB de obţinere a betoanelor din cenuşă fără ciment*. Sesiuneade comunicări ştiinţifice, ICB, 1979.
4.35. Voina, N. I., Robu, I., Calica, V. A. *Obţinerea de produse din cenuşă activată convergent şi întărite prin surse energetice neconvenţionale*. Referat ICB, 1980.
4.36. British Coal Utilization Reasearch Association. London. 1972.
4.37. Voina N. I. Use of the Electron microscopy for the reaction of hidratation complex system coal ashes $CaO—CaCl_2—CaSO_4—H_2O$. Symposium Advances in Coal Analysis — Atlanta — Georgia 1981.

5

METODE DE DETERMINARE A ACTIVITĂŢII HIDRAULICE A CENUŞILOR DE LA CTE

Cunoaşterea capacităţii hidraulice respectiv puzzolamice a cenuşilor în prealabil utilizării prezintă un interes major pentru stabilirea proceselor optime de activare, care să asigure formarea unei structuri de rezistenţă şi durabilitate a produselor şi prefabricatelor din beton, compatibile cu domeniile de folosire şi cu exigenţele generate de solicitările complexe din exploatare.

În funcţie de principiul care stă la baza determinării activităţii hidraulice metodele se clasifică în unitare şi combinate.

Metodele unitare caută să exprime activitatea hidraulică luînd drept criteriu un singur test care poate fi mecanic, fizic sau chimic. Indiferent de natura testului, se apreciază că unul singur este insuficient pentru determinarea activităţii hidraulice, nefiind confirmat şi de alte metode.

Din acest motiv considerăm că pentru a obţine o evaluare justă şi reală a activităţii hidraulice trebuie aplicate metodele combinate fizico-chimice, mecano-chimice, fizico-mecanice, cînd circumstanţele o solicită mecanice, fizico-chimice obişnuite sau rapide [5.1, 5.2].

5.1. METODE MECANICE

Metodele mecanice se bazează în principiu pe testarea rezistenţei la compresiune a unor mortare confecţionate din lianţi cu cenuşă. Testele mecanice de determinare a activităţii hidraulice au avantajul că reliefiează o caracteristică care reprezintă principalul indice de calitate a materialelor de construcţii ca betoane, mortare, produse şi prefabricate din beton, straturi şi îmbrăcăminţi rutiere etc. Metodele mecanice cu excepţia celei produse de noi în lucrarea [5.1] prezintă dezavantaje întrucît implică un volum mare de muncă, durate lungi de încercare, imprecizie etc.

Principalele metode mecanice sînt:

5.1.1. Metoda Feret

A fost printre primele teste studiate şi constă în evaluarea activităţii hidraulice în funcţie de rezistenţa la compresiune. Rezistenţa la compresiune R_c se deduce pe mortare de ciment cu formula propusă de Feret:

$$R_c = K_1 \left[\frac{C}{C + A + V}\right]^2 \qquad (5.1)$$

în care: C este cantitatea de ciment fără cenuşă;
A — cantitatea de apă;
V — volumul de aer;
K_t — coeficietul de activitate al liantului la timpul t.

În alternativa ca epruvetele utilizate pentru determinarea rezistenţei la compresiune se confecţionează din mortare identice cu o compactitate maximă aranjată printr-o granulozitate adecvată, volumul de pori C fiind constant redus se poate neglija, iar formula (5.1) se poae escire sub forma:

$$R_c = K_t \left(\frac{1}{1 + \frac{A}{C}} \right)^2 \tag{5.2}$$

Cu ajutorul relaţiei (5.2) se poate deduce coeficientul activităţii hidraulice K la diverse vîrste:

$$K_t = R_c \left(1 + \frac{A}{C} \right)^2 \tag{5.3}$$

Pentru evaluarea activităţii hidraulice a unui adaos puzzolamic inclusiv a cenuşilor s-a propus să se determine rezistenţele mecanice pe mortare de ciment cu adaos inert în prima fază, situaţie în care valoarea lui K_t rămîne constantă.

Se deduce experimental în faza a doua valoarea K_t pe mortare cu adaos variabil de cenuşă (în cazurile în care situaţia o cere şi pe alte adaosuri zguri, sterile etc). circumstanţe în care coeficientul K_t creşte concomitent cu rezistenţele mecanice. După cercetările făcute de CERLIH (fig. 5.1) se exprimă evoluţia coeficientului K_t dedus cu formula (5.3) pe mortare Cembureau-RILEM cu adaosuri variabile de cenuşă [5.3].

Se constată că valabilitatea relaţiei lui Feret se manifestă în special pentru cimenturile cu adaos mediu de cenuşă cuprins între 25 şi 40%.

Pentru cantităţi mai mari de adaos de 40% se obţin valori ridicate ale lui K_t, care nu au o justificare reală şi nu pot fi considerate drept criteriu de evaluare a activităţii hidraulice.

În lumina cercetărilor din [5.4] un argument suplimentar în favoarea acestor constatări îl constituie şi datele reprezentate în fig. 5.2 obţinute pe probe din ciment cu şi fără adaos de cenuşă, încercate la diverse vîrste inclusiv la 365 de zile.

În comparaţie cu datele din fig. 5.1 se constată următoarele:

— valorile K_t sînt mai reduse întrucît probele de ciment cu sau fără adaos posedă contracţii şi tendinţă de fisurare mai mari decît probele de mortar, fapt ce se reflectă negativ asupra rezistenţelor mecanice şi implicit asupra coeficientului K_t;

— discrepanţele între probele cu adaos de cenuşă şi fără se măresc cu creşterea cantităţii de adaos şi a vîrstei de determinare. Acest fapt este normal

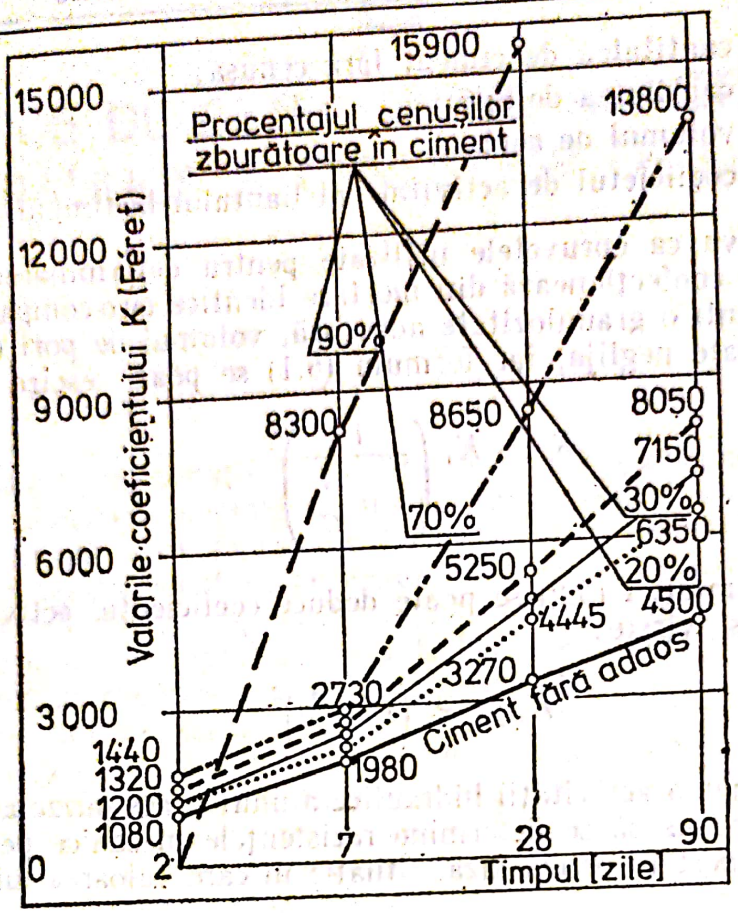

Procentajul cenușilor zburătoare în ciment
Valorile coeficientului K (Féret)
15000
12000
9000
6000
3000
0
15900
13800
90%
8300
8650
8050
7150
70%
30%
6350
5250
20%
4500
4445
3270
2730
Ciment fără adaos
1440
1320
1200
1080
1980
2
7
28
90
Timpul [zile]

Fig. 5.1

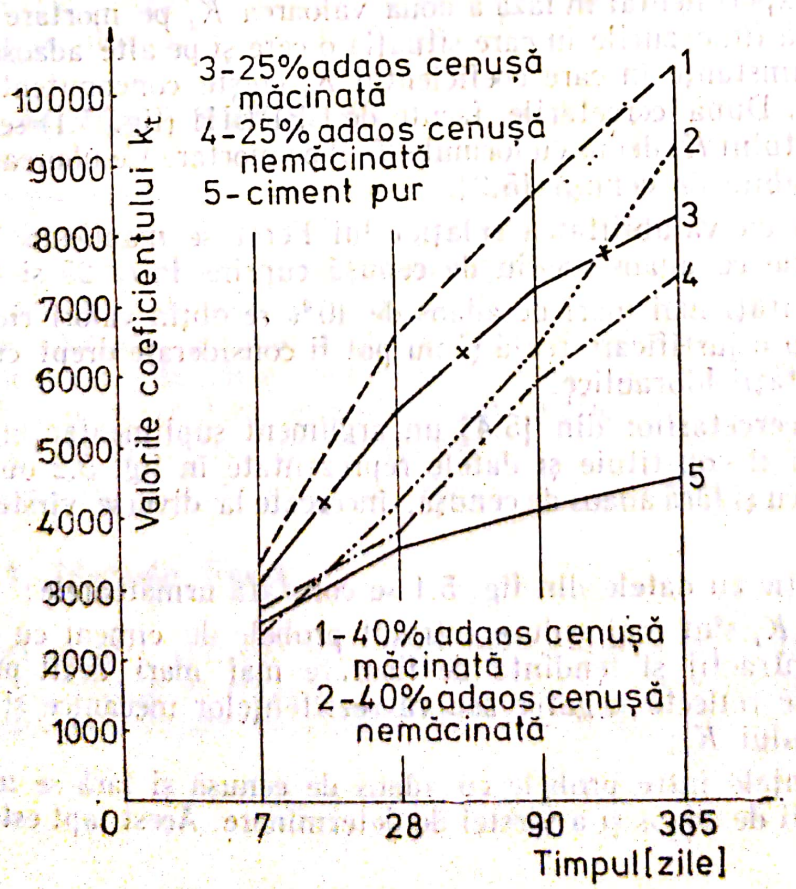

3-25% adaos cenușă măcinată
4-25% adaos cenușă nemăcinată
5-ciment pur
Valorile coeficientului k_t
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
1
2
3
4
5
1-40% adaos cenușă măcinată
2-40% adaos cenușă nemăcinată
0
7
28
90
365
Timpul [zile]

Fig. 5.2

întrucît efectul hidraulic al cenușii se resimte la vîrste îndelungate și pînă la o valoare optimă de adaos (40%) se poate accepta o creștere continuă a lui K_t;

— încercările la 365 zile opun în evidență mai pregnant efectul favorabil al cenușii de componență hidraulică, iar faptul că nu s-a depășit cantitatea de 40% cenușă considerată limită maximă nu a adus la valori ireale ale coeficientului K_t ca în fig. 5.1.

Pentru a pune și mai clar și direct în evidență activitatea hidraulică a cenușilor în fig. 5.3 se trasează curbele creșterii ($+\Delta R_c$ respectiv a scăderii ($-\Delta R_c$) a rezistențelor la compresiune în fucnție de cantitatea de adaos de de cenușă în comparație cu un adaos inert.

Creșterile și scăderile de rezistență din ordonată s-au calculat cu relația:

$$\% \pm \Delta R = \frac{R_{ca} - R_{cc}}{R_{cc}} 100 \qquad (5.4)$$

în care: $\pm\Delta R$ reprezintă creșteri sau scăderi de rezistență, în %;

R — rezistența la compresiune în funcție de % de adaos de cenușă, respectiv adaos inert în ciment;

R — rezistența la compresiune pe probe din ciment fără adaos, considerată dreaptă etalon și trasată orizontal.

Se menționează că diagrama stabilită de Jarrije [5.3] are erori fiind preluate fără a fi sesizate și în unele lucrări de specialitate.

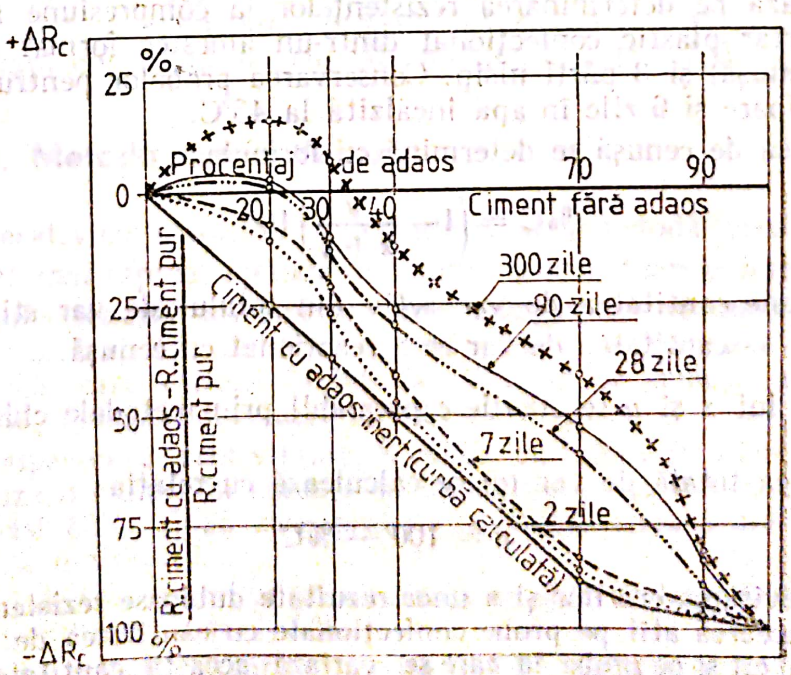


Fig. 5.3

Din interpretarea diagramei din fig. 5.3 se deduc următoarele:

— pentru probele la care s-a înlocuit cimentul cu adaos inert rezistențele scad atingînd la o substituire integrală (100%) la valoarea zero. Pentru aceste probe valoarea scăderii de rezistență $-\Delta R$ este de 100%, fapt ce atestă inactivitatea adaosului; — la probele cu adaos de cenușă rezultă că diferența de rezistență ΔR are valori pozitive. Pentru încercările efectuate în perioada de 28—300 zile, maximul de rezistență se deplasează cu creștere vîrstei de încercare către probele cu cantități sporite de adaos. Constatarea este importantă pentru lucrările de betoane care se dau în folosință, la vîrste mari, baraje, diguri etc, și unde cantitatea de cenușă în adaos se poate situa între 20 și 25%, fără ca rezistențele mecanice să fie afectate;

— pentru probele cu adaos de peste 25%, rezistențele sînt diminuate chiar la vîrste mari de încercare (300 zile) fapt ce determină ca diferența de rezistență ΔR să posede valori negative;

— probele încercate la vîrste timpurii (7 zile) posedă rezistențe mai mici indiferent de procentul de adaos de cenușă. Aceasta se explică prin faptul că adaosul hidraulic își manifestă efectul favorabil la termenele îndelungate, fiind în concordanță cu evoluția reacțiilor care stau la baza proceselor de hidratare și întărire;

— cenușile sînt cu atît mai active cu cît diferențele ΔR au valori mai mari.

Diagrama poate servi la stabilirea cantității optime de adaos de cenușă în funcție de scopurile practice și la evidențierea calității cenușii.

5.1.2. Metoda Ferari

Se bazează pe determinarea rezistențelor la compresiune la 7 zile pe probe de mortar plastic confecționat dintr-un amestec format din 1 parte liant (var+cenușă) și 3 părți nisip. Conservarea probelor pentru întărire se face 1 zi în tipare și 6 zile în apă încălzită la 45°C.

Cantitatea de cenușă se determină cu formula:

$$\%C = \left(1 - \frac{y}{x+y}\right)100 \tag{5.5}$$

în care: x este cantitatea de var activ din totalul de var stins utilizat;
y — cantitatea de var ce a reacționat cu cenușă.

Valorile lui x și y se stavilesc prealabil prin metodele chimice redate în 5.3.

Cantitatea totală de var (v) se calculează cu relația:

$$v = 100 - \%C. \tag{5.6}$$

Pentru evitarea erorilor și a unor rezultate dubioase rezistența la compresiune se încearcă atît pe probe confecționate cu cantitatea de var dedusă cu relația (5.6) cît și pe probe la care se variază această cantitate cu $\pm$ 5% în raport cu cea calculată.

5.1.3. Metoda ASTM

Constă în determinarea rezistenţelor la compresiune pe mortare confecţionate dintr-un amestec compus din 1 parte $Ca(OH)_2$, 2 părţi cenuşă şi 3 părţi nisip monogranular (normal).

Cantitatea de apă introdusă este stabilită de aşa natură încît să asigure o consistenţă plastică avînd răspîndirea de 110 mm ± 5%.

Mortarul se compactează în cilindri cu $\varnothing = 5$ cm şi $h = 10$ cm şi se păstrează 24 ore la 23°C şi 6 zile la 55°C.

Pentru ca adaosul să fie considerat activ, rezistenţa la compresiune la 7 zile trebuie să fie mai mare decît 55 daN/cm².

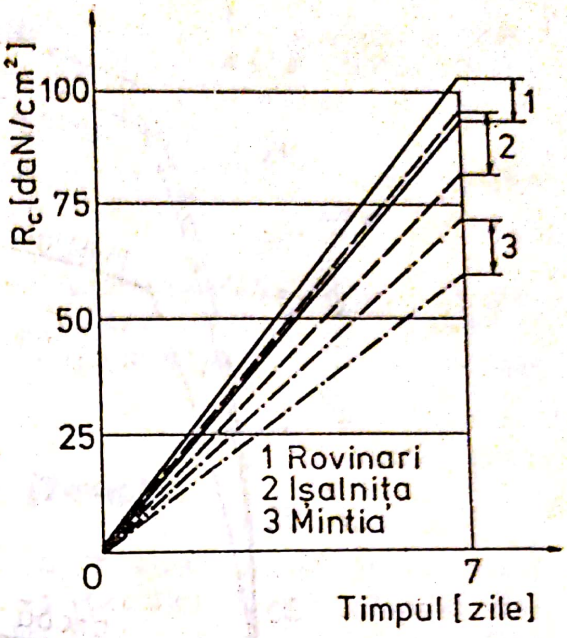


Fig. 5.4

Metoda a fost verificată prin mai multe teste la care s-a variat adaosul de cenuşă, stabilindu-se valabilitatea pentru cantităţi ce se situiează între 10 şi 40%.

În vederea evaluării activităţii hidraulice a unor cenuşi din ţara noastră, în fig. 5.4 se prezintă valoarea rezistenţelor la compresiune determinate în condiţiile impuse de această metodă. Se constată şi în acest caz că activitatea hidraulică a cenuşilor descreşte în ordinea: Rovinari > Şalniţa > > Mintia, fapt confirmat şi prin alte metode (5.1.4; 5.2.2 etc.).

5.1.4. Metoda rapidă Voina

Comparativ cu metodele precedente această metodă prezintă avantajul că este mult mai rapidă. Metoda se rezumă la următoarele faze:

Se confecţionează un amestec bine omogenizat de mortar compus din 1,2 kg cenuşă, 0,15 kg var stins în praf şi apa pentru pasta de consistenţă vîrtos-plastică, care variază în funcţie de tipul de cenuşă între 30 şi 43% (Mintia 30%, Şalniţa, Rovinari 40—43%).

Se compactează, prin vibrare, 6 cuburi cu latura de 5 cm, se decofrează şi se tratează 3 cuburi în curenţi de înaltă frecvenţă (CIF), timp de 2 ore, fără a depăşi 85°C, după care probele se răcesc circa 3 ore în condiţii de conservare a umidităţii.

Restul de trei cuburi se păstrează ca montori la temperatura de 20°C ± ± 3°C şi umiditate 60% ± 5%.

După 24 ore atît cuburile întărite în CIF, cît şi cele întărite normal se încearcă la compresiune iar valorile se înscriu într-un grafic R_c-timp.

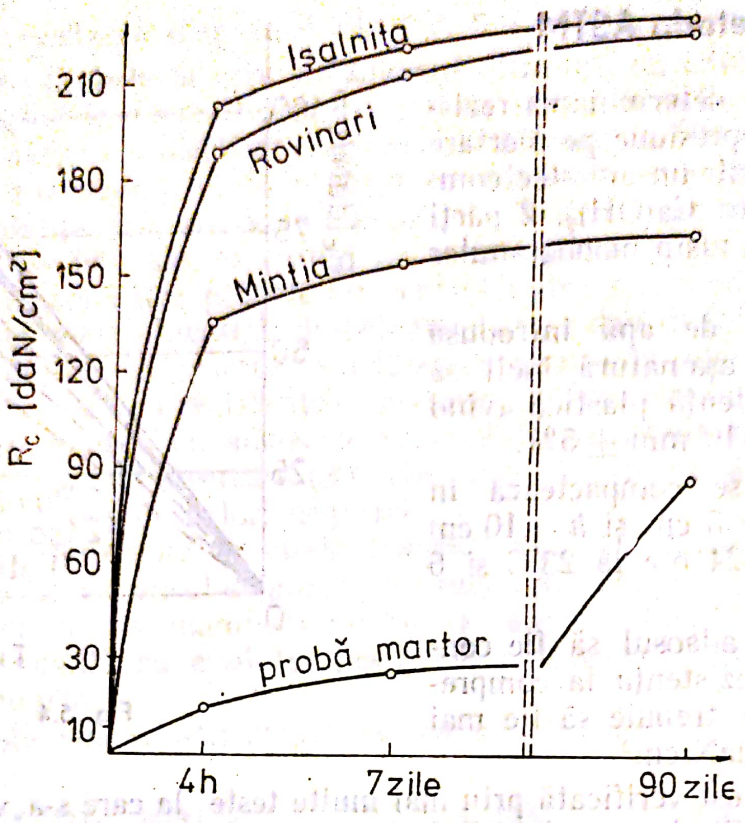


Fig. 5.5

Cu cît diferența între R_c la probele întărite în CIF și la cele întărite normal este mai mare, cu atît cenușa prezintă o activitate hidraulică superioară.

Aplicînd această metodă pentru verificarea activității hidraulice la cenușile de la termocentralele Rovinari, Ișalnița, Mintia și Oradea, pe baza datelor din fig. 5.5, s-a dedus că se confirmă succesiunea activității hidraulice stabilită și prin alte metode pentru aceste cenuși.

Avînd în vedere precizia și rapiditatea metodei întăririi în CIF, ea a fost inclusă în cadrul testelor complexe atît pentru verificarea calității cenușilor sub raportul stabilității, cît și al activității hidraulice [5.3].

Întărirea în CIF timp de 2 ore echivalează cu întărirea în apă timp de 180 zile, fapt ce-i conferă superioritatea acestei metode.

5.2. METODE FIZICE

5.2.1. Metoda GOST-63

Estimează activitatea hidraulică în funcție de timpul de priză a unui amestec format din 80% cenușă și 20% var pastă și apă pentru realizarea unei consistențe normale apreciată după adîncimea de pătrundere a conului etalon la 12 cm.

Mortarul plastic se toarnă în două inele Vicat, pe prima probă se determină sfîrşitul prizei cu acul Vicat modificat la un diametru de 3 mm. Proba a doua, după sfîrşitul prizei, se impresează în apă timp de 3 zile după care se cercetează stabilitatea la apă prin observare directă.

Proba se consideră cu atît mai stabilă şi cu activitate hidraulică mai ridicată cu cît îşi păstrează mai exact forma iniţială şi nu apar fisuri sau crăpături

Acest test, aşa cum se observă, este mai mult orientativ întrucît nu permite o departajare a activităţii hidraulice pe cenuşi, în cazul unei stabilităţi la apă, din care motiv în cercetările noastre [5.5] am propus modificarea aceste metode.

5.2.2. Metoda GOST modificată (Voina)

În încercările din [5.5] s-a utilizat un ac Vicat normal (· = 1 mm) pentru determinarea activităţii hidraulice a cenuşilor, prin măsurarea timpului de sfîrşit de priză. Momentul sfîrşitului de priză se consideră timpul pentru care distanţa între placa de bază şi acul Vicat este de 40 mm.

Încercările s-au efectuat pe un amestec din 300 g cenuşă, 60 g var stins în praf şi apă pentru pasta de consistenţă normală. În fig. 5.6 se prezintă timpul sfîrşitului de priză pe cenuşile de la CTE Rovinari, Işalniţa şi Mintia.

Pe baza cercetărilor efectuate s-a dedus că activitatea hidraulică scade în ordinea: Işalniţa > Rovinari > Mintia, fiind în bună concordanţă cu compoziţia oxidică a acestora şi în special cu conţinutul în SiO_2 şi Al_2O_{83} şi suma alcalîilor. Cenuşile cu conţinut ridicat în SiO_2 şi Al_2O_3 solubili posedă activitatea hidraulică ridicată prin capacitatea de a lega CaO formînd hidrocomponenţi de rezistenţă.

În fig. 5.7 se prezintă evoluţia solubilităţii $SiO_2 + Al_2O_3$ din cenuşă, în timp, pe probe activate cu CaO. Se observă o creştere superioară a solubilităţii SiO_2 la cenuşile de Rovinari şi Işalniţa, fapt ce atestă activitatea hidraulică mai mare a acestora în comparaţie cu cenuşile de la Mintia. Aceste constatări sînt în concordanţă şi cu testele mecanice.

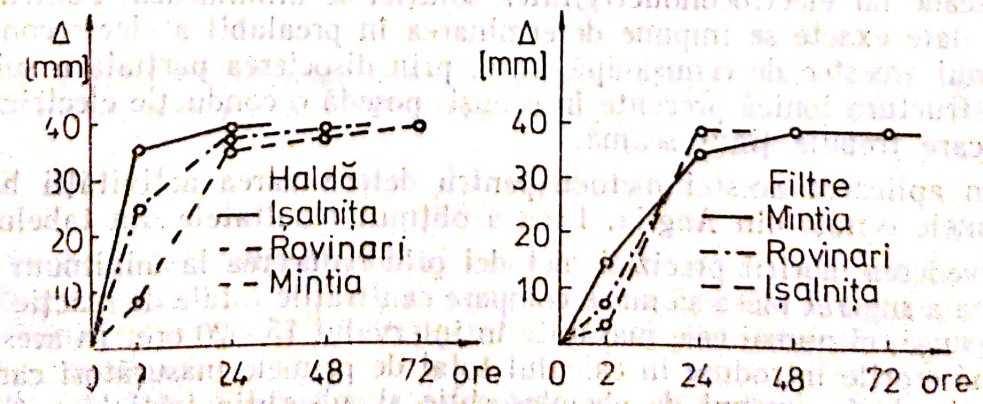


Fig. 5.6

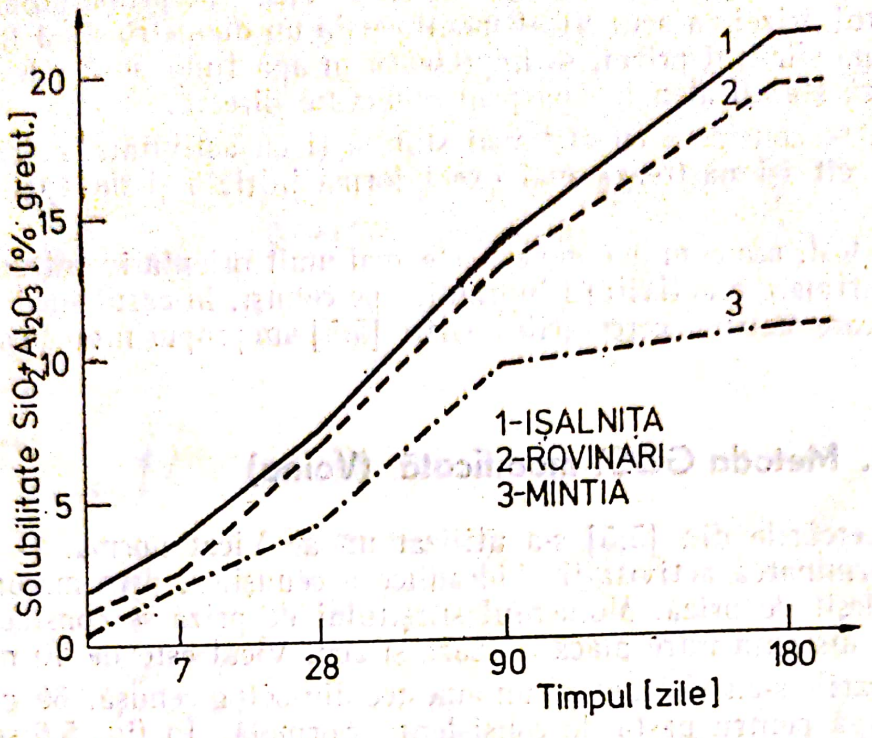


Fig. 5.7

5.2.3. Metoda electroconductometrică

A fost aplicată prima dată de Leea [5.6] care a determinat în sistemul cenuşă-var-apă, la diverse intervale de timp, concentraţia ionilor de Ca^{2+} respectiv $Ca(OH)_2$.

În acest scop Leea a utilizat celula din fig. 5.8 termostatată prin imersarea într-o baie de apă la 25°C şi conectată la o punte Mullard prevăzută cu un oscilator exterior. În celulă se introduce o soluţie compusă din 0,5 g cenuşă şi în 75 ml $Ca(OH)_2$ de concentraţie N/30.

În urma reacţiilor dintre CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, concentraţia ionilor de Ca^{2+} scade iar electroconductivitatea soluţiei se diminuează. Pentru obţinerea de date exacte se impune determinarea în prealabil a electroconductivităţii unui amestec de cenuşă-apă, care, prin disocierea parţială a substanţelor cu structură ionică prezente în cenuşi, posedă o conducţie electrică proprie de care trebuie ţinut seamă.

Prin aplicarea acestei metode pentru determinarea activităţii hidraulice pe unele cenuşi din Anglia, Leea a obţinut rezultatele din tabelul 5.1.

În vederea măririi preciziei metodei prin reducerea la minimum a erorilor, Leea a sugerat ideea să nu se compare cantităţile totale de reacţie dintre CaO şi cenuşă, ci numai cele măsurate în intervalul 15—20 ore. În acest mod se elimină erorile introduse în calculul total de primele măsurători care sînt determinate de fenomenul de chemiosorbţie şi adsorbţia iniţială a CaO de către cenuşă.

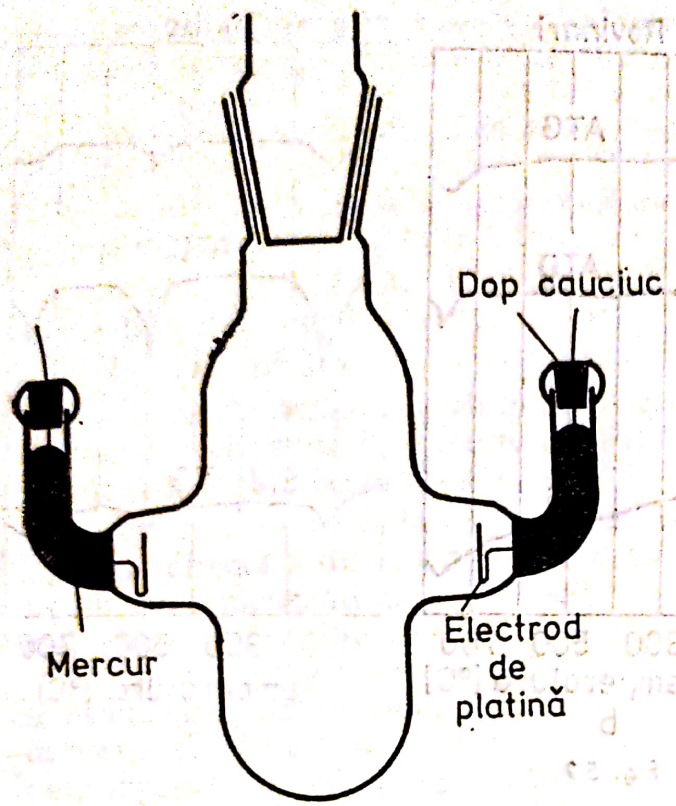


Fig. 5.8

Tabelul 5.1

Cenuşă de la termiocentrală	Cantitatea de CaO (mg) care reacţionează cu 1 g de cenuşă		
	200 min	1 000 min	3 000 min
Rye House	3,6	5,3	6,3
Skelton Grange	0	2,9	4,2
Ferrybridge	2,8	4,7	6,7
Dunston	3,3	4,0	4,4
Alumina	30	42	48

5.2.4. Metoda analizei termice complexe (Voina)

A fost aplicată de noi [5.2] utilizînd un derivatograf conceput să traseze 3 curbe s'multan în funcţ'e de temperatură:

— *curba analizei termice diferenţiale* (ATD) din care rezultă diferenţa de temperatură dintre probă şi o substanţă inertă

$$[\Delta T = f(t)] \tag{5.7}$$

— *curba gravimetriei termice* (TG) care măsoară variaţiile de masă în timpul încălzirii

$$[m = f(T) \tag{5.8}$$

— *curba gravimetriei termice derivate* (TGD) care exprimă derivata variaţiilor de masă respectiv viteza modificărilor de masă

$$\left(\frac{dm}{dt} = f(t)\right). \tag{5.9}$$

Probele de analizat (cuburi cu latura de 2 cm) au fost confecţionate din 40 g cenuşă, 6 g $Ca(OH)_2$ şi apă pentru pasta de consistenţă normală.

După tratare în CIF (2 ore) şi răcire (3 ore) probele se pot supune analizei termice complexe.

În fig. 5.9,*a b*, *c* sînt redate derivatogramele pentru probele confecţionate cu cenuşi de Işalniţa, Rovinari şi Mintia.

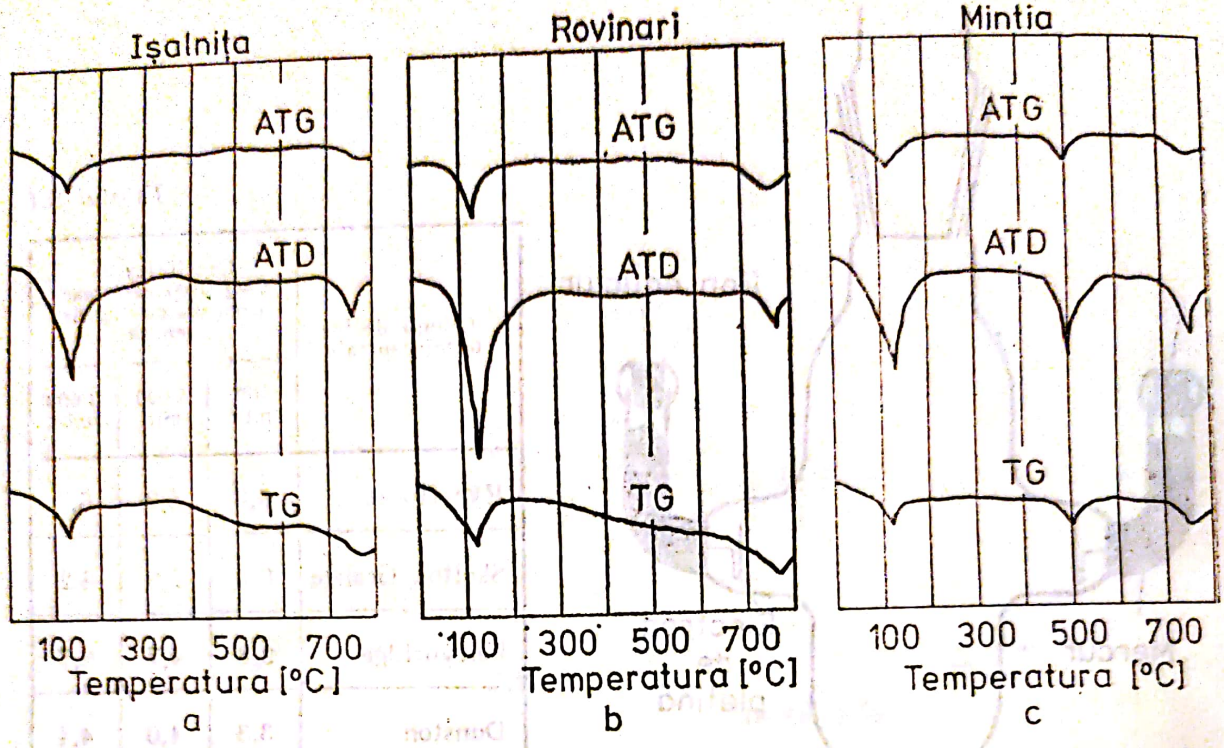


Fig. 5.9

Se constată următoarele:

— primul efect endoterm prezintă un maxim la circa 120°—130°C, fiind mai pronunțat pentru cenușa de Rovinari, ceea ce înseamnă că s-au format cantități sporite de geluri de silicați de calciu, numite și geluri tobermoritice, comparativ cu restul cenușilor;

— al doilea efect endoterm la 500°C apare numai la cenușa de Mintia și atestă faptul că o parte din cantitatea de $Ca(OH)_2$ nu a reacționat cu oxizii acizi din cenușă. În acest mod se poate conchide că această cenușă este mai reactivă;

— al treilea efect endoterm este determinat de fenomenul de decarbonatare la $CaCO_3$, avînd o valoare redusă în strînsă corelație cu cantitatea de carbonat.

Întrucît și această metodă a fost integrată în testul complex și rapid mecano-fizico-chimic o descriere mai detaliată se găsește la [5.4.2.]

5.3. METODE CHIMICE

Metodele chimice pleacă de la premiza stabilirii unei corelații între compoziția chimică și activitatea hidraulică a cenușilor. Un rol important în cadrul acestor metode îl are capacitatea de reacție a SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 din cenușă cu CaO utilizat ca adaos cu formarea de hidrosilicați, hidroaluminați și hidroferiți de calciu.

S-a demonstrat că există o strînsă legătură între cantitățile de hidrocomponenți de calciu și activitatea hidraulică a cenușilor. Această constatare

este raţională, dar prin metodele chimice devine greu de evaluat, de unde s-a ajuns la marea varietate a lor şi la unele contradicţii şi neconcordanţe între rezultate.

Metodele chimice în funcţie de principiul pe care se bazează se pot clasifica:

— *metode bazate pe dizolvarea în acizi* a cenuşilor în stare naturală, cît şi amestecate cu var (3:1) şi întărite un timp prestabilit.

Se determină cantităţile de SiO_2, Al_2O_3 şi Fe_2O_3 dizolvate atît din cenuşa naturală, cît şi după întărire cu var.

În acest mod se deduce cantitatea reactivă din cenuşă.

— *metode bazate pe măsurarea vitezei de reacţie* a cenuşilor cu CaO în soluţie şi determinării scăderii concentraţiei $Ca(OH)_2$ pe parcursul legării sub formă de hidrocomponenţi cu SiO_2, Al_2O_3 şi Fe_2O_3 din cenuşă.

Aşa cum se va observa, prin metodele chimice nu s-a putut stabili o corelaţie directă între cantităţile de cenuşă solubilizată în acizi sau între cea legată cu componenţi bazici şi activitatea hidraulică propriu-zisă evaluată mai exact prin rezistenţele mecanice.

Cauzele sînt multiple dar principala se referă la faptul că aceste metode se efectuează prin fierbere, cu care ocazie se manifestă două tendinţe contradictorii, una de a mări viteza de reacţie dintre cenuşă şi var şi altă de descompunere a hidrocomponenţilor de calciu cu temperatura.

O altă deficienţă a metodelor chimice se referă la faptul că nu dau indicaţii asupra evoluţiei activităţii hidraulice în timp a cenuşilor.

Lipsa datelor legate de comportarea în timp este un inconvenient major, întrucît nu se cunoaşte nici capacitatea hidraulică integrală şi nici anumite efecte negative care pot interveni pe parcurs şi care afectează structura de rezistenţă. Aceste deficienţe ale metodelor chimice se reflectă în imposibilitatea concordanţei dintre activitatea hidraulică şi cel mai important test, acela de rezistenţă mecanică, care constituie criteriul de bază al utilizării drept componentă liantă a cenuşilor în cimenturi, mortare, betoane etc.

Principalele metode chimice sînt:

5.3.1. Metoda ASTM (379–651)

A fost elaborată pentru evaluarea activităţii hidraulice a cenuşilor luînd drept criteriu de comparaţie suma oxizilor $\Sigma(SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ dintr-un gram de cenuşă, solubili în 100 cm³ soluţie normală de NaOH încălzită.

Se acceptă şi se verifică ideea că între suma $\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3$ solubili şi activitatea hidraulică este o relaţie direct proporţională.

5.3.2. Metoda Baire

Cuprinde următoarele faze:

— tratarea unei probe de cenuşă cu HCl şi separarea prin filtrare a părţii solubile de reziduul insolubil. În soluţia filtrată se determină cantitatea de SiO_2, Al_2O_3 şi Fe_2O_3;

— tratarea părţii insolubile în HCl cu o soluţie de KOH pentru continuarea dizolvării SiO_2, Al_2O_3 şi Fe_2O_3 în vederea determinării lor cantitative.

Cunoscînd cantităţile totale de SiO_2, Al_2O_3 şi Fe_2O_3 din cenuşa se deduc procentele insolubile prin diferenţă cu relaţia:

$$C_{ins} = C_t - (C_{HCl} + C_{KOH}) \quad (5.10)$$

în care: C_{ins} este cantitatea de oxid insolubil în HCl şi KOH;

C_t — cantitatea de oxid total din cenuşă determinată în prealabil;

C_{HCl} — cantitatea de oxid solubil în HCl;

C_{KOH} — cantitatea de oxid solubil în KOH.

În tabelul 5.2 se dau rezultatele testului Baire pentru unele cenuşi din Anglia.

Tabelul 5.2

Fracţiune	% SiO_2				% Al_2O_3				% Fe_2O_3			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Analiza iniţială	43,6	47,2	48,7	47,7	24,6	26,2	27,9	28,6	11,3	11,9	9,5	8,3
Solubil în HCl	1,9	1,1	1,3	0,8	2,5	1,5	3,9	1,6	2,1	0,9	1,3	1,0
	2,2	1,2	1,4	0,8	—	—	—	—	2,1	0,9	1,3	1,3
	2,0	1,2	1,4	0,8	2,6	1,6	3,4	1,5	2,1	0,9	1,3	1,0
	—	—	—	—	5,2	8,9	9,6	5,6	2,3	1,9	2,7	2,7
Solubil în KOH	12,4	13,6	19,6	16,6	—	—	—	—	0,9	1,1	1,4	1,3
	—	19,4	13,0	12,1	—	5,4	4,6	4,3		2,4	1,1	1,1
	—	—	—	—	16,8	16,3	14,4	20,4	6,9	9,1	5,5	5,6
Insolubil	29,0	32,4	27,7	30,3	—	—	—	—	—	9,9	6,8	5,7
	—	26,6	34,3	34,8	—	19,7	19,9	22,9	—	8,6	7,1	6,2

Este important de constatat că suma cantităţilor de SiO_2, Al_2O_3 şi Fe_2O_3 activi din cenuşă nu depăşeşte 20%. În funcţie de acesta se poate admite că optimul cantităţii de var utilizat pentru activare se situează în jurul valorii de 15%. Aceste concluzii au fost confirmate şi de cercetările noastre redate în (9 2).

5.3.3. Metoda Chapelle

În esenţă metoda se rezumă la:

— fierberea timp de 16 ore a unui gram de cenuşă cu o cantitate de 250 cm³ de apă în care s-a introdus iniţial 1 g de $Ca(OH)_2$;

— determinarea cantităţii de CaO, care a reacţionat cu SiO_2 şi Al_2O_3, Fe_2O_3, cu formarea de hidrocomponenţi. Activitatea hidraulică a cenuşilor este cu atît mai mare cu cît cenuşa leagă o cantitate sporită de CaO prin reacţiile cu SiO_2, Al_2O_3 şi Fe_2O_3.

Cantitatea de var legată după metoda Chapelle se situează între 20 şi 40%.

După opinia noastră, această metodă nu poate constitui un criteriu pentru stabilirea cantităţii de var utilizată la activarea cenuşilor, deoarece dă valori prea mari datorită faptului că fixarea se face în soluţie.

Pentru cazurile practice de activare a cenuşilor cantitatea optimă se situează între 12 şi 15% [5.7].

5.3.4. Metoda Steopoe

Este una dintre cele mai cunoscute [5.8]. În prima fază se confecţionează probe mici din amestecuri dozate exact de cenuşă, var şi apă. Pe baza interacţiunii dintre SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 din cenuşă şi $(Ca(OH)_2$ amestecul este lăsat să se întărească timp de 7 zile.

După întărire, probele se fărîmiţează în mojar şi se amestecă cu soluţie de HCl.

În acest mod se solubilizează o parte din SiO_2, Al_2O_3 şi Fe_2O_3 care se determină exact prin metodele cunoscute.

Întrucît în prealabil s-a dedus compoziţia oxidică a cenuşii se poate calcula compoziţia rezidiului insolubil.

Există o dependenţă între cantitatea de oxizi solubili şi activitatea hidraulică a cenuşilor.

5.3.5. Metoda italiană

Este cea mai utilizată [5.9] se rezumă în principiu la următoarele faze: introducerea a 100 cm³ apă distilată într-un vas Erlnmeyer parafinat în interior. Vasul cu apă se menţine timp de o oră într-un termostat la temperatura de 40°C, după care se introduce 20 g $\pm$ 0,01 cenuşă. Se închide ermetic vasul cu un dop de cauciuc şi se agită suspensia timp de 20 secunde.

Se introduce din nou vasul în termostat, la 40°C, unde este lăsat 8 zile pentru a reacţiona SiO_2 şi Al_2O_3 cu $Ca(OH)_2$ formînd un precipitat coloidal. Se separă prin filtrare, după ce se aduce soluţia la temperatura camerei, se iau 50 cm³ filtrat şi se determină alcalinitatea totală cu HCl. Pentru cenuşile cu activitate hidraulică lentă se recomandă prelungirea timpului de păstrare la 15 zile.

Urmează precipitarea în mediu amoniacal a calciului cu oxalat şi după filtrare se determină CaO în milimol/l prin titrare cu permanganat de potasiu $\frac{N}{20}$.

Pentru evaluarea activităţii hidraulice se stabileşte în diagrama din fig. 5.10 poziţia punctului rezultat prin înscrierea valorilor alcalinităţii totale şi conţinutului în CaO determinate conform metodei.

Cenuşa este cu atît mai activă cu cît valoarea acestui punct se situează sub curba de solubilitate (fig. 5.10).

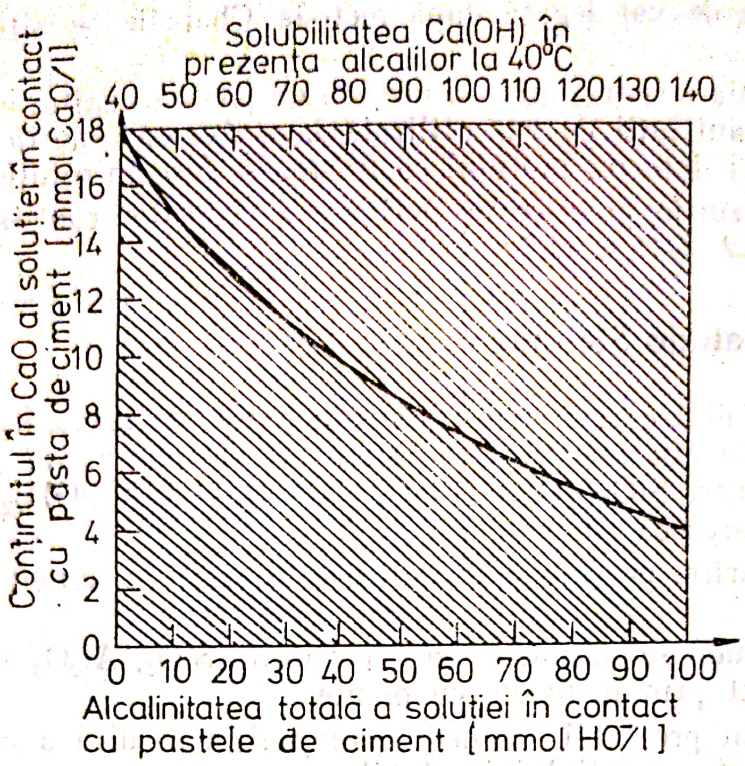


Fig. 5.10

5.3.6. Metoda Moran și Gilliland

Se rezumă la: amestecarea unei probe de 0,5 g cenușă cu 50 ml soluție de $Ca(OH)_2$ saturată — extragerea la anumite intervale de timp a soluției alcaline — titrarea cu HCl N/25 pentru determinarea $Ca(OH)_2$ care nu a reacționat cu cenușa.

În tabelul 5.3 se prezintă activitatea hidraulică a unor cenuși din Anglia determinată prin această metodă [5.10] Drept indice al activității se consideră cantitatea de CaO, în mg, care a reacționat cu cenușa la vîrstele de 7, 28 și 91 zile.

Din prelucrarea statistică a datelor obținute se deduce că reproductibilitatea rezultatelor este bună în cadrul aceluiași tip de cenușă. Autorii au căutat să stabilească o dependentă între cantitatea de var legată de către SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 din cenușă și rezistențele mecanice pe mortare realizate cu aceleași cenuși dar rezultatele nu sînt concludente.

Neconcordanța se justifică prin factori foarte variabili care influențează activitatea hidraulică și deci implicit rezistențele mecanice. De altfel în [4.1] s-a arătat că nu există o relație lineară de proporționalitate între compoziția oxidică și activitatea hidraulică.

Tabelul 5.3

Cenuşă de la termocentralele	Cantitatea de CaO (mg) care reacţionează cu 1 g de cenuşă		
	7 zile	28 zile	91 zile
Cliffquay	2,7	3,5	19,0
Stella South	6,1	8,4	23,4
Rye House	4,6	7,7	24,5
Castle Donington	3,0	4,2	25,9
Skelton Grange	2,8	5,3	54,7
Ferrybridge	4,3	4,6	16,7
Croydon „B“	3,3	8,9	49,9
Carmarthen Bay	2,2	6,8	32,7
Uskmouth	4,4	5,2	11,4
Dunston	5,0	,9	20,2
Hams Hall	3,3	6,3	13,1

5.4. METODE COMBINATE

5.4.1. Metoda Jambor (test fizico-chimic)

Autorul neagă, fără a aduce argumente, suficiente interdependenţa dintre rezistenţele mecanice şi activitatea hidraulică a cenuşilor. De asemenea, este de părere că activitatea hidraulică nu se poate exprima numai prin CaO legat de 1 g de substanţă, ci trebuie precizată cantitatea absolută de CaO pe care o poate fixa prin evoluţia în timp a reacţiilor dintre SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 şi $Ca(OH)_2$.

În consecinţă, se propune drept criteriu de evaluare a activităţii hidraulice dizolvarea unei cantităţi exacte de cenuşă într-un amestec de HNO_3 + + HF timp de o oră măsurînd căldura degajată şi cantitatea de reziduu insolubil. Se determină apoi pe cale electroconductometrică într-o suspensie de cenuşă saturată cu $Ca(OH)_2$ cantitatea de var, prin faptul că îşi diminuează concentraţia din soluţie pînă la o anumită limită minimă.

Fixarea CaO s-a urmărit timp de 400 zile, atît pe probe confecţionate cu cenuşă, cît şi pe dispersii coloidale cu conţinut ridicat în SiO_2 şi Al_2O_3. S-a constatat că la cenuşi reacţia cu CaO este foarte lentă la început urmată de o creştere în timp.

La dispersiile coloidale activitatea este de două-trei ori mai mare în general faţă de cenuşile de CTE, dar vitezele evoluează contrar, iniţial sînt foarte active apoi activitatea scade lent, tinzînd către amortizare.

5.4.2. Metoda maghiară (test fizico-chimic)

S-a studiat la Institutul Politehnic din Pecs [5.11] și constă în amestecarea timp de o oră, la o temperatură dată, a 2 g de zgură cu 200 cm³ de $Ca(OH)_2$ saturat. Se determină apoi la temperatura ambiantă (20°C) reducerea concentrației soluției $Ca(OH)_2$, pe măsura evoluției reacției de formare a

Tabelul 5.4

Proba	Simbol	Grentatea specifică g/cm³	Suprafața specifică g/cm²	Granulație		
				peste 0,1 mm	0,06—0,1 mm	sub 0,06 mm
Termocentrala 1						
fracțiunea 1	1	1,90	3 480	15,45	25,20	56,95
fracțiunea 2	2	2,02	5 490	4,90	15,40	79,40
fracțiunea 3	3	2,16	8 350	3,40	15,50	80,80
Termocentrala 2	0	2,19	1 590	39,05	27,75	32,75

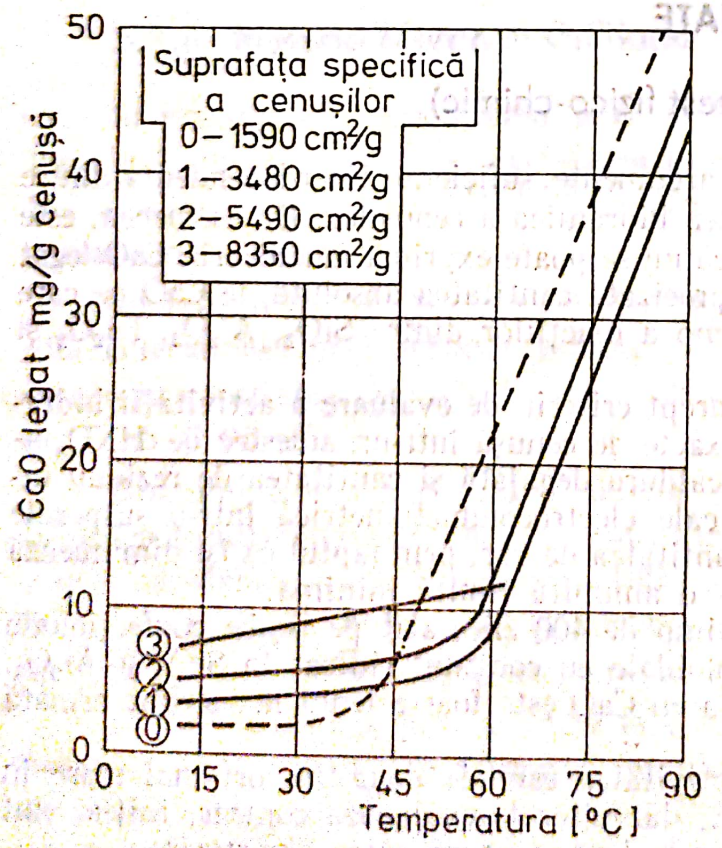


Fig. 5.11

hidrocompușilor de Ca prin reacția cu SiO_2, Al_2O_3 și Fe_2O_3.

Rezultă că valorile activității hidraulice, cum este și firesc, sînt în funcție de suprafața specifică respectiv, de repartiția granulometrică a fracțiunilor din cenușă (tabelul 5.4.), de grosimea peliculei de sticlă din jurul particulelor de cenușă. S-a stabilit că particulele fine reacționează mai repede iar în prezența $Ca(OH)_2$ pojghița de sticlă de pe circumferința acestora se sparge rapid, mărind suplimentar viteza de legare a $Ca(OH)_2$ și în consecință determinînd dispersia rezultatelor la termene reduse.

Așa cum se observă din fig. 5.11, în timp, diferențele între cele 3 tipuri de cenuși cu

granulație și suprafețe specifice diferite tind să se diminueze considerabil în timp la o anumită vîrstă, existînd perspectiva de anulare.

Avantajul metodei constă în următoarele:

— pune în evidență cantitativ rolul fracțiunilor fine și deci implicit al suprafeței specifice;

— reliefează faptul că fracțiunile fine au o activitate hidraulică maximă în prima perioadă a reacției cu $Ca(OH)_2$, pe parcurs aceasta tinde să fie egalată de fracțiunile medii și grosiere;

— se poate determina activitatea hidraulică a cenușilor la vîrste înaintate chiar în cazul proceselor de autopriza;

— activitatea hidraulică (vezi fig. 5.11) poate fi evaluată prin corelarea dintre temperatura punctelor de frîngere a curbelor.

5.4.3. Metoda florentină (Lea-Desch — test mecano-chimic)

Se bazează pe solubilitatea în HCl atît a adaosurilor hidraulice, respectiv a cenușilor, cît și a produșilor rezultați în urma reacției dintre var și adaos (cenușă) [5.12].

Procedeul implica două faze:

a) o probă de cenușă este tratată cu HCl, iar după filtrare în soluție se determină SiO_2, și Fe_2O_3;

b) se prepară un amestec de var și cenușă și se lasă să se întărească în condiții normale. După întărire, o probă de laborator se tratează cu HCl, se filtrează și se determină în soluție cantitatea de SiO_2, Al_2O_3 și Fe_2O_3.

Diferența dintre cantitățile $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ determinate în cele două faze b) și a) poartă denumirea de indice de solubilitate și reprezintă un criteriu de evaluare a activității cenușilor sau altor adaosuri puzzolanice Acest criteriu de apreciere al activității hidraulice prin indicele de solubilitate se consideră rațional, întrucît reprezintă cantitățile de SiO_2, Al_2O_3 și Fe_2O_3 legați sub formă de hidrocomponenți în urma reacției acestora cu $Ca(OH)_2$.

În fond pentru această metodă în literatura de specialitate se utilizează termenul global de creștere a solubilității în acid a cenușii. În aplicarea practică a metodei florentine la cenuși se procedează în trei etape distincte și anume:

— în prima, se prepară un mortar cenușă: var (1:1) care se lasă să se întărească 182 de zile, la 20°C;

— în faza a doua, se confecționează cuburi dintr-un mortar de compoziție identică cu cea utilizată pentru determinarea de rezistențe mecanice (3:1 sau 4:1) și care s-a lăsat să se întărească 365 de zile la 20°C. După acest interval, cuburile se încearcă la compresiune și pe resturile rupte se aplică metoda florentină de extracție.

Conform cu acest test se pot compara doi indicatori ai activității hidraulice și anume: valorile rezistențelor mecanice și valorile cantităților solubile de SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, după reacția dintre acești oxizi activi din cenușă și $Ca(OH)_2$.

Tabelul 5.5

Cenușă de la termocentrale	Perioadă de 20°C	Cantitatea solubilă în acid %				Valorile raporturilor solubile în acid	
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Total	SiO_2/Al_2O_3	Fe_2O_3/Al_2O_3
Rye House	inițial	1,10	0,87	1,83	3,8	—	—
	7 zile	2,21	0,44	2,04	5,7	1,9	0,4
	28 zile	5,06	2,68	1,93	9,7	2,2	0,1
	91 zile	9,82	2,51	17,1	17,1	2,3	0,2
	182 zile	14,0	7,46	3,27	14,7	2,0	0,2
	11 zile întărire accelerată	9,65	4,91	2,93	17,5	2,1	0,3
Ferrybridge	inițial	0,50	0,57	0,53	1,6	—	—
	7 zile	2,05	1,23	0,75	4,0	2,4	0,3
	28 zile	5,03	2,92	1,10	9,1	1,9	0,2
	91 zile	12,6	5,54	2,38	22,5	1,7	0,3
	128 zile	17,5	11,9	3,56	32,9	1,6	0,3
	11 zile întărire accelerată	13,4	7,2	2,29	22,9	1,9	0,3

În tabelul 5.5 se dau pe unele cenuși din Anglia valorile solubilității, la diverse vîrste, determinate pe probele din mortar de cenușă întărite la 20°C.

Se consideră că atît pe probele din cenușă de la CTE Ferrybrige, cît și pe cele de la Rye House solubilitățile cresc cu timpul de întărire, maximul fiind atins la vîrsta de 128 zile.

Acest lucru se explică prin faptul că reacția dintre SiO_2, Al_2O_3 și Fe_2O_3 din cenușă și $Ca(OH)_2$ utilizat ca activator continuă un timp suficient de lung cu formarea unor cantități sporite de hidrocomponenți de tipul $C_xS_yH_n$, $C_xA_yH_n$ și $C_xF_yH_n$ solubili în HCl.

În tabelul 5.5 se observă, de asemenea, că rapoartele dintre SiO_2/Al_2O_3 și Fe_2O_3/Al_2O_3 determinate prin solubilizarea în HCl pe cenuși și mortare din cenușă-var rămîn aproximativ constante. Constatarea este importantă fiindcă dă o indicație asupra reactivității SiO_2, Al_2O_3 și Fe_2O_3 cu CaO indiferent de tipul de cenușă.

Metoda florentină se poate aplica utilizînd în locul mortarelor de cenușă-var o soluție de cenușă-var care conține o cantitate de 10 ori mai mare de apă.

În acest caz se determină în prima fază solubilitatea SiO_2, Al_2O_3 şi Fe_2O_3 din cenuşă în HCl şi în a doua se determină compuşii respectivi după reacţia cu varul în soluţie.

Metoda are avantajul că utilzează o cantitate mai redusă de vas şi este mai rapidă. Prin această metodă se poate deduce, în funcţie de cantităţile solubile de SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 din cenuşă şi mortar, sub ce formă se găsesc legaţi oxizii respectivi, în cenuşă. În alternativa că cenuşa conţine o cantitate mare de aluminosilicaţi (cenuşi de tip mulitic) este sigur că solubilitatea este minimă şi activitatea hidraulică redusă.

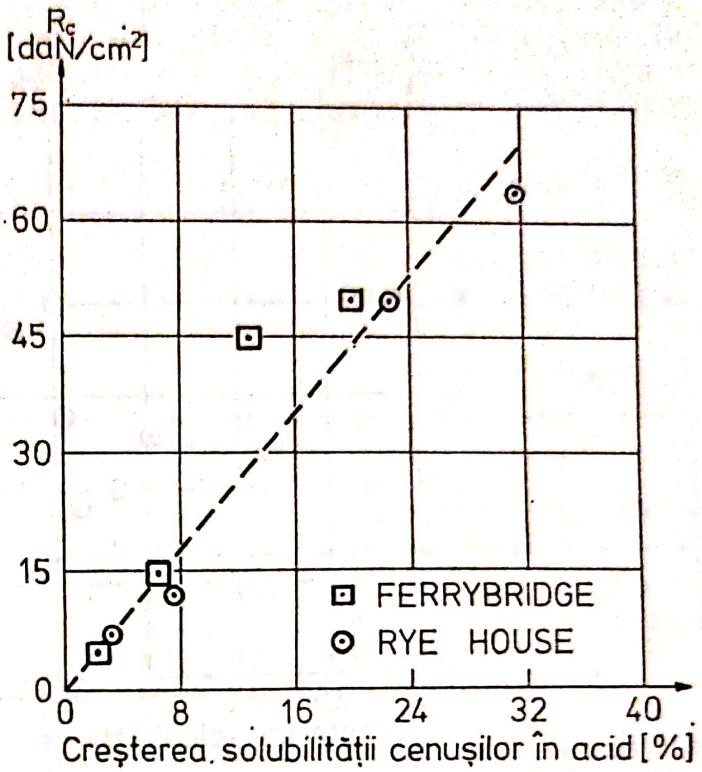


Fig. 5.12

Pentru o mai bună evidenţiere a dependenţei dintre testul mecanic şi chimic, în fig. 5.12 se dau valorile rezistenţelor la compresiune R_c determinate pe mortare cenuşă: var (3:1) la 90 de zile. Se constată o bună corelaţie între R_c şi testul florentin al indicelui de activitate hidraulică. Aceste rezultate aduc argumente suplimentare în favoarea ipotezelor explicative elaborate de noi privind activitatea hidraulică în [4.5] conform cărora structura cvasicristalină eterogenă labilă este mult mai reactivă decît componenţii mineralogici prezenţi în cenuşile de tip silicoaluminos sau aluminosilicios.

5.4.4. Metoda florentină aplicată pe mortare întărite prin tratare termică la 40°C timp de 10 zile

În fig. 5.13 se prezintă evoluţia rezistenţelor la compresiune în funcţie de creşterea solubilităţii în HCl.

Se observă şi în acest caz o bună corelare între aceşti doi parametri, fapt ce confirmă că structura de rezistenţă este determinată de reacţiile dintre SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 şi $Ca(OH)_2$. Examinînd la microscop unele particule de cenuşă extrase din mortar, s-a constatat că prezintă modificări ale contururilor exterioare. În special la cele sticloase mai puţin sferice s-au observat suprafeţe fisurate.

La particulele sticloase cu forme sferice nu s-a sesizat nici o modificare esenţială, ceea ce confirmă slaba reactivitate chimică.

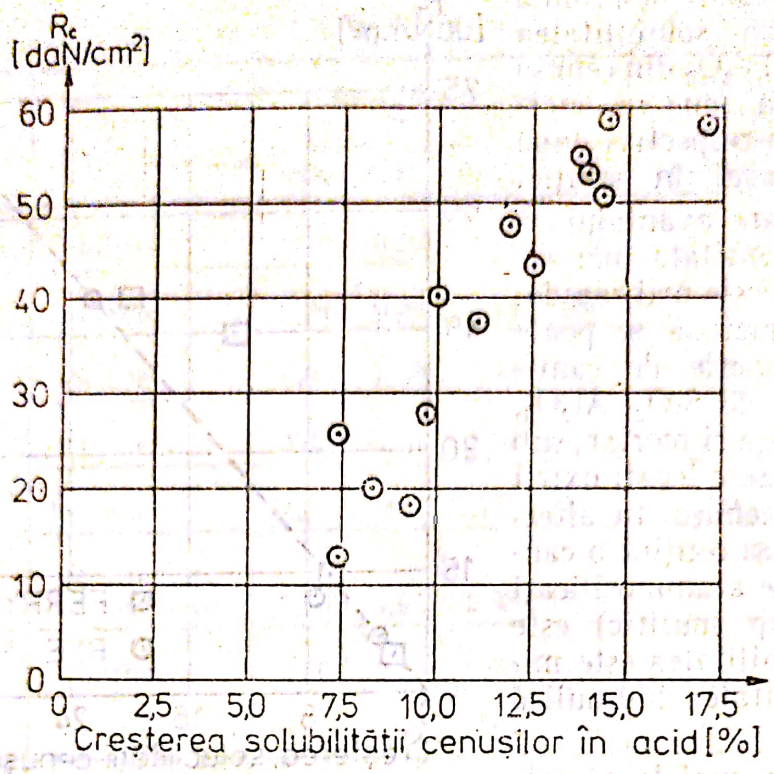


Fig. 5.13

5.4.5. Metoda complexă și rapidă Voina (test mecano-fizico-chimic)

Întrucît metodele descrise anterior pentru determinarea activității hidraulice au în vedere un singur criteriu sau cel muit două, fiind caracterizate prin dispersie și neconcordanța rezultatelor, în majoritatea cazurilor necesitînd timpi îndelungați de încercare, în baza cercetărilor noastre [5.1, 5.2] s-a propus o nouă metodă bazată pe convergența celor 3 teste mecanice, chimice și fizice.

Metoda se rezumă la următoarele:

— se confecționează prisme de 4 × 4 × 16 cm din mortare de cenușă de consistență vîscoase-plastice activate care se întăresc timp de două ore prin tratare în CIF conform procedeului propus de noi [5.13, 5.14, 5.15];

— după tratare și răcire (2 ore) probele se rup la întindere din încovoiere (R_{tt}) iar capetele de prismă la compresiune (R_c);

— pe o parte din probele rupte se determină apoi cantitățile de SiO_2, Al_2O_3 și Fe_2O_3 solubili în HCl;

— pe altă parte din probele rupte se efectuează analize termice complexe.

Cunoscînd compoziția oxidică inițială a cenușilor în SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 prin diferența de solubilitate între probele tratate în CIF și cenușa utilizată, se deduc cantitățile de SiO_2, Al_2O_3 și Fe_2O_3 care au reacționat cu $Ca(OH)_2$.

Întrucît după tratarea în CIF mortarele ating 80—90% din rezistenţele finale, se considesă că reacţiile dintre SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 şi $Ca(OH)_2$ sînt în stadiu foarte avansat, aşa că se pot considera ca indici ai activităţii hidraulice valorile rezistenţelor mecanice corelate cu diferenţele de solubilitate şi analizele termice.

În cercetările noastre am verificat această metodă pe cenuşile de la CTE Işalniţa, Rovinari şi Mintia.

În tabelul 5.6 se dau valorile solubilităţii în HCl pe cenuşile menţionate iar în fig. 5.5 se dau valorile rezistenţelor mecanice R_c determinate imediat după răcire (2 ore) şi la 90 de zile.

Tabelul 5.6

Tip cenuşă	Compoziţia chimică %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O+K_2O	SiO_2 solub.	R_2O_3 solub.
Işalniţa	49,27	27,3	9,65	8,75	2,39	0,93	1,8	2,55	2,22
Mintia	48,72	21,7	10,1	5,04	1,64	0,5	2,2	1,36	0,92
Rovinari	49,53	26,5	8,6	8,54	2,32	2,07	1,75	2,59	1,70

Din compararea datelor se constată o bună concordanţă între valorile rezistenţelor mecanice şi cantităţile de SiO_2, Al_2O_3 şi Fe_2O_3 solubile în HCl după tratarea în CIF.

Prin examinarea la microscop a particulelor de cenuşă tratate în CIF se observă contururi neregulate, fisuri, atacuri evident mai accentuate în comparaţie cu probele întărite normal timp de 90 de zile.

În plus faţă de întărirea normală fisurile şi atacurile s-au sesizat în particulele sferice sticloase, ceea ce atestă faptul că întărirea în CIF este superioară metodelor cercetate pînă în prezent.

Prin combinarea metodelor rapide mecanice cu cele chimice s-a dedus că şi cenuşile de la CTE Işalniţa şi Rovinari sînt mai active decît cele de la Mintia, Comăneşti şi Oradea.

Diferenţele nu sînt însă atît de pregnate ca la întăririle clasice datorită efectelor complexe şi convergente pe care le generează întărirea în CIF.

Analizele termice complexe sînt date în fig. 5.9 *a*, *b*, *c* de unde se constată următoarele:

— efectul endoterm de la 115—130°C, specific deshidratării gelurilor tobermoritice, este mai accentuat la mortarele cu cenuşă de Işalniţa şi Rovinari, datorită faptului că aceste cenuşi, fiind mai active, au reacţionat într-o proporţie ridicată cu $Ca(OH)_2$ formînd cantităţi sporite de hidrocomponenţi;

— efectul endoterm de la 500—510°C caracteristic pentru deoxidrilarea $Ca(OH)_2$ este mai mare în schimb pentru probele cu cenuşă de la Mintia deoarece este mai puţin reactivă, iar cantitatea de $Ca(OH)_2$ utilizată pentru activare este prea mare în acest caz;

— efectele endoterme de la 780—800°C datorate carbonatării $CaCO_3$ sînt de valori apropiate. Acest lucru este raţional întrucît, dat fiind faptul că

probele au fost analizate imediat după răcire, efectele de decarbonatare sînt mai mult rezultatul prezenţei $CaCO_3$ din varul utilizat decît al carbonatării mortarelor pe parcursul întăririi.

Rezultă că tratarea în CIF dă rezistenţe mai ridicate decît întărire la 180 zile în condiţii normale.

Explicaţia constă în faptul că amestecurile de cenuşă-var întărite normal se carbonatează considerabil pe parcurs, proces ce diminuează rezistenţele mecanice şi face imposibilă o tehnologie aplicată pe acest principiu. Constatarea a fost pusă în evidenţă şi prin derivatogramele din fig. 5.9 *a, b, c* unde se constată diferenţa esenţială de carbonatare între probele întărite în CIF şi cele întărite normal.

Din compararea tuturor metodelor descrise pentru determinarea activităţii hidraulice a cenuşilor rezultă multiplele avantaje ce le prezintă metoda rapidă propusă în cercetările noastre [5.1; 5.2; 5.16; 5.17].

Este necesar să se menţioneze că pe încercările efectuate pentru a substitui întărirea în CIF (de 2 ore) cu autoclavizarea timp de 16 ore la 12 at. a dus la rezultate inferioare atît ca rezistenţe mecanice, cît şi a solubilităţii SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, de unde se trage concluzia că metoda tratării în CIF este net superioară atît sub raportul efectelor, cît şi a rapidităţii exactităţii.

O descriere mai amplă a efectelor tratării, precum şi a cineticii şi mecanismelor de reacţie şi întărire se face în 9 § 2.

BIBLIOGRAFIE

5.1. Voina, N. I. *Metoda complexă şi rapidă de determinare simultană a activităţii hidraulice şi a calităţii cenuşilor de la CTE.* Propunere brevet invenţii OSIM.
5.2. Voina, N. I. Conferinţa CONSILOX, Braşov, 1980.
5.3. Jarrige, A. *Les cendres volantes*, Erolles, Paris, 1971.
5.4. Venaut, M. Revue des Materiaux de Construction, nr. 506, 1957.
5.5. Voina, N. I., Robu, I. *Caracteristicile fizico-chimice şi mineralogice ale cenuşilor şi posibilităţile de valorificare*, I-a Conferinţa Naţională de valorificare a cenuşilor, Deva, 1973.
5.6. Lea, F. M. *The chemistry of cement and concrete.* Londra, 1956.
5.7. Voina, N. I. ş.a. Referate cu concluzii, I.S.P.H., 1973, 1974.
5.8. Steopoe, A. Tanindustrie zeitung, 52, 1609, 1928.
5.9. Papadakis, M., Venuat, M. *Manuel du Laboratoire d'essais des ciments, mortiers, betons.* Eyrolles, Paris, 1969.
5.10. * * * The British coal utilization Research Association, London, 1962.
5.11. Kisban, G. *Erömüvi permyék aktivitasanak gyors meghataroszasa*, Epitoanyag R.P. Ungaria, 1973.
5.12. Lea, F. M. *The chemistry of cement and concrete.* Londra, 1956.
5.13. Voina, N. I. Rep. Francaise, Brevet de Invention, nr. 73257.
5.14. Voina, N. I. Deutsches Patentant Bund. Rep. Deutsch nr. 2336, 404.
5.15. Voina, N. I. Patent schrift nr. 105433, Deutsche Demockratische Republic.
5.16. Voina, N. I., Tudor, D. *Thermal Analysis of coal and coal Ashes*, chapt. 57, Avad. Press New-York 1978.
5.17. Vonina N. I., Musca, G., Popescu, M. *Use of the complex Thermal Analysis for coal*, Simposium Advances in coal Analysis, Atlanta — Georgia 1981.

6

CIMENTURI PE BAZĂ DE CENUŞI DE LA CTE

6.1. CONSIDERAŢII GENERALE

Cimenturile (inclusiv cele pe bază de cenuşă) reprezintă o categorie specială de materiale, care în stare de pulbere, amestecate cu apa, respectiv cu soluţiile apoase ale unor activatori electrolitici, formează paste vîscos-plastice care se întăresc sub efectul proceselor fizico-chimice.

Clasificarea lianţilor inclusiv a celor cu adaos de cenuşă se face în funcţie de mai multe criterii, dintre care esenţiale sînt:

a) *rezistenţa la apă*:

— nehidraulici (varul gras, ipsosul, cimentul Sorel);

— hidraulici (varurile hidraulice, cimentul portland, cimentul aluminos, lianţii micşti pe bază de var şi adaosuri hidraulice, cimenturile cu adaosuri hidraulice).

b) *tipul de întărire*, estimat prin fenomenele fizico-chimice din sistemele:

— oxizi metalici — apă;
— oxizi bazici — oxizi acizi — apă;
— oxizi metalici — săruri — apă;
— hidroxid — acid
— hidroxid — compuşi organici — oxid.

După normele româneşti, care ţin seama preponderent de caracterul hidraulic sau nehidraulic, conjugat cu alte proprietăţi importante, clasificarea lianţilor se face conform criteriilor din tabelul 6.1. Această clasificare prezintă avantajul unei valorificări mai ample şi complexe a cenuşilor.

Cenuşa se poate utiliza în tehnologia de fabricare a cimentului portland ca:

a) adaos la cimenturile portland;

b) materie primă silico-aluminoasă sau calco-silicioasă.

Luînd în consideraţie atît importanţa tehnico-economică, cît şi experienţa vastă de folosire a cenuşilor, în special ca adaos la cimenturi, această alternativă se va trata exclusiv.

Utilizarea cenuşilor ca materie primă la fabricarea cimentului ca substituent de argilă nu ridică probleme deosebite, singura dificultate constă

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6.1

Lianţi aerieni	Pe bază de sulfat de calciu	Isposuri cu conţinut predominant de semihidrat (obţinut sub 300°C)		Ipsos de construcţii Ipsos de modelaj Ipsos de construcţii de mare rezistenţă
		Ipsosuri anhidritice (obţinute la temperaturi ridicate)		Ciment de anhidrit Ipsos de pardoseală Ipsosuri alaunate
	Pe bază de oxid de magneziu			Ciment Sorel ş.a.
	Pe bază de oxid de calciu			Var gras Var dolomitic Var magneziu Var carbonat
Lianţi hidraulici	Unitari	Neclincherizaţi		Var hidraulic
		Clincherizaţi (sinterizaţi, vitrifiaţi, topiţi)	Silicatici	Cimentul portland cu varietăţile sale (cu max. 15% adaosuri)
			Aluminoşi	Ciment aluminos
		Pe bază de ciment portland	Cu adaos de zgură granulată	Ciment metalurgic Unele cimenturi de furnal
			Cu adaosuri hidraulice	Ciment cu tras Ciment cu cenuşă ş.a.
			Cu adaosuri inerte	Ciment portland cu adaos de calcar
		Pe bază de ciment aluminos		Cimenturi expansive
		Pe bază de var	Cu adaos de zgură granulată	Var cu zgură granulată de furnal
			Cu adaosuri hidraulice	Trass-var, cenuşă-var, argilă calcinată-var
		Pe bază de ipsos	Cu adaosuri de zgură granulată şi alte adaosuri	Ipsosuri mixte, ipsos + cenuşă
		Pe bază de zgură granulată	Cu activare: — alcalină — alcalină şi sulfatică — sulfatică etc.	Cimenturi de furnal
		Pe bază de cenuşă cu sau fără ciment	Cu activare: — bazică — bazică + electroliţi — bazică în CIF	Cimenturi cu cenuşă sau beton cu cenuşă Produse din beton fără ciment

în dozarea exactă a materiilor prime, cenuşă-calcar-adaosuri de corecţie, pentru a respecta condiţiile severe cu privire la compoziţia chimico-mineralogică, gradul de saturare cu calce, temperaturi economice de ardere etc. Raportul corect al materiilor prime se face indiferent de metodă, prin calculul compoziţional care a atins un grad înalt de precizie [6.1; 6.17].

6.2. CONSTITUENŢII MINERALOGICI AI CIMENTULUI (SOLUŢII SOLIDE)

Fenomenele complexe de întărire a cimenturilor portland cu sau fără cenuşă pot fi tratate ca rezultat al unor reacţii chimice şi procese fizice ce se desfăşoară atît simultan, cît şi succesiv la amestecarea cu apa, respectiv cu unele soluţii apoase ale unor săruri (aditivi).

Avînd în vedere caracterul ionic al reţelelor cristaline ale componenţilor mineralogici, precum şi faptul că aceşti compuşi sînt formaţi dintr-un oxid cu caracter ridicat bazic (CaO) şi oxizi cu caracter slab acid (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3) la amestecarea cimentului cu apa se asigură condiţiile termodinamice şi cinetice pentru producerea reacţiilor cunoscute de hidratare-hidroliză. Evident că în sistemul ciment-cenuşă-apă fenomenele fizico-chimice implică un mai mare grad de complexitate prin participarea la reacţii a oxizilor acizi şi bazici din cenuşă.

Principalii componenţi mineralogici ai cimentului portland sînt: silicatul tricalcic (C_3S), silicatul bicalcic (C_2S), aluminoferitul tetracalcic (C_4AF) şi aluminatul tricalcic (C_3A).

Pentru a înţelege şi dirija favorabil atît comportarea diferenţială în procesele de întărire şi de formare a structurii de rezistenţă, cît şi proprietăţile cimenturilor în dependenţă de specificul constituenţilor mineralogici şi de tipul şi cantitatea de cenuşă utilizată ca adaos, nu se poate ignora faptul că aceşti compuşi coexistă în ciment sub formă de soluţii solide. Constatarea implică unele dificultăţi în elucidarea mecanismului de hidratare şi întărire atît pentru compuşi mineralogici, cît şi pentru cimenturile cu adaos de cenuşă.

Întrucît componenţii mineralogici hidrataţi au o afinitate diferită faţă de cenuşă, se impune în primul rînd cunoaşterea compoziţiei lor chimice şi structurii fizice, pentru a putea interveni în direcţia obţinerii unor efecte optime ale acestui adaos. Adaosul optim de cenuşă se estimează în funcţie de realizarea unor caracteristici fizico-mecanice compatibile cu condiţiile specifice şi complexe din exploatare.

Soluţiile solide ale componenţilor mineralogici se formează prin adiţia izomorfă a unor compuşi în structura cristalină modificînd unele proprietăţi. Principalele soluţii solide ale componenţilor mineralogici sînt: alitul, belitul, celitul I şi celitul II.

Alitul este soluţia solidă a C_3S formată prin adiţia unor cantităţi reduse de C_3A şi MgO, care modifică atît structura (fig. 6.1), cît şi unele proprietăţi ale C_3S. Modificările survenite generează o pseudostructură cristalin romboidală care nu mai este constituită din înlănţuirea continuă a tetraedrilor

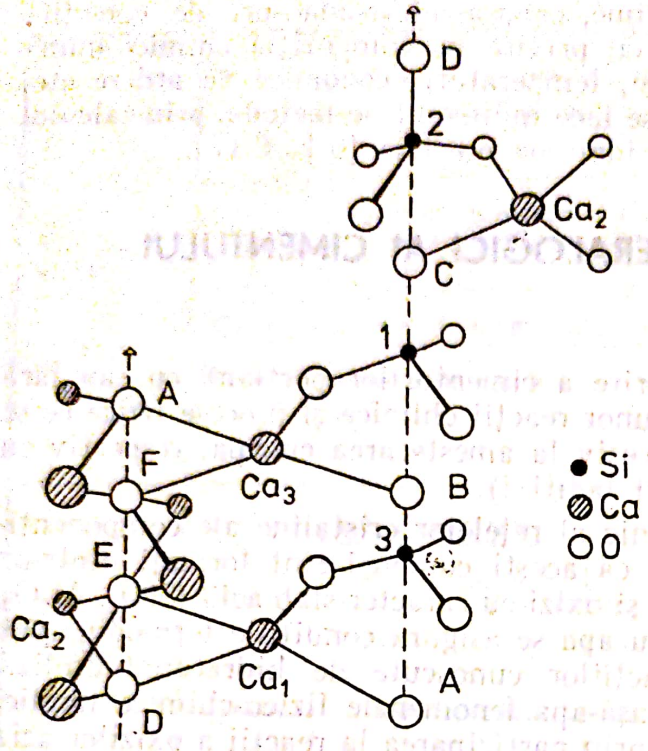


Fig. 6.1

SiO_4 (fig. 6.1). Se observă că trei din tetraedri SiO_4^{4-}, ordonaţi pe axa cristalografică trigonală, sînt urmaţi pe rîndul adiacent de trei ioni de oxigen neataşaţi la tetraedrul SiO_4^{4-}. Ionii de calciu se interpun între două rînduri stabilind legături reciproce.

Jeffery [6.2] ajunge la concluzia că la un număr de 18 molecule de silicat tricalcic numai doi ioni de Si^{4+} sînt substituiţi izomorf cu doi ioni de Al^{3+}. În acest context compusul izomorf format prin substituirea unor cationi tetravalenţi cu alţii trivalenţi, dispune de sarcini negative suplimentare, avînd originea în ignorarea bilanţului valenţelor. În consecinţă pentru respectarea egalităţii sarcinilor pozitive cu cele negative, complexul format, avînd caracter bivalent negativ, reţine un ion de Mg^{2+} prin adiţie. Ecuaţia de substituţie izomorfă poate fi scrisă sub forma:

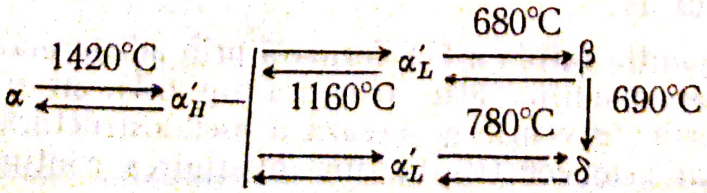
$$2Si^{4+} \rightleftharpoons 2Al_2^{3-} + Mg^{2+} \qquad (6.1)$$

Această substituţie implică modificarea formulei alitului care devine: $54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$.

Soluţiile solide de alit se formează prin adiţia atît a componentului C_3A (maxim 6%) cît şi a MgO (maxim 2%).

Adiţia izomorfă în general ,fie a C_3A fie a MgO determină un potenţial energetic superior al C_3S, generînd defecte structurale cu consecinţe favorabile asupra accelerării vitezelor de hidratare-hidroliză a alitului, cu sau fără adaos de cenuşă. Adaosul de cenuşă, datorită prezenţei SiO_2 reactiv, leagă continuu cantităţi de $Ca(OH)_2$ rezultat la hidroliza C_3S, accelerînd suplimentar procesele chimice de hidratare-hidroliză.

Belitul se caracterizează printr-un polimorfism accentuat ale cărui transformări dependente de temperatură sînt redate în schema următoare:



Forma polimorfă cu cea mai mare activitate hidraulică este δ—C_2S. Formele α'_H şi γ-C_2S reacţionează cu apa extrem de lent, fiind practic nehidraulice, motiv pentru care în tehnică se recurge la bararea transformării formei β-C_2S în γ-C_2S. Caracterul nehidraulic al celor două forme polimorfe este implicit legat de coordinarea structurală octaedrică a Ca^{2+} sub formă de $[CaO_8]$.

În gruparea coordinativă $[CaO_8]$ ionii de oxigen sînt grupaţi compact în jurul ionului de calciu, iar distanţele reduse între ioni frînează accesul moleculelor polare de apă, împiedicînd hidratarea. La formele active hidraulic (β—C_2S) moleculele de CaO coordinează tetraedric sub formă de $[CaO_4]$ cu distanţe mai mari între ioni, fapt ce favorizează accesul moleculelor polare de apă pentru declanşarea reacţiilor de hidratare-hidraliză.

Formele hidraulice sînt instabile din punct de vedere termodinamic datorită conţinutului de energie internă ridicat, motiv pentru care reacţionează energic cu apa, formînd structura de rezistenţă.

Pentru valorificarea potenţialului liant al cimentului, în practică se recurge la stabilizarea formei β—C_2S prin adăugarea unor cantităţi reduse de P_2O_5, B_2O_3, MgO etc. care adiţionează izomorf în reţea formînd soluţii solide care blochează transformarea polimorfă β—C_2S în γ—C_2S.

Forma β—C_2S se prezintă structural ca în fig. 6.2, de unde se observă că aranjarea spaţială a tetraedrului $(SiO_4)^{4-}$ şi ionilor de Ca^{2+} este izolată. Întrucît forma γ—C_2S nu dispune de defecte structurale vacanţe, ioni supranumerari etc., analog formelor C_3S şi β—C_2S justifică reactivitatea hidraulică redusă a acestui component sub limita valorificării practice.

Aşa cum rezultă din § 2.2. activarea cu cenuşă a formelor hidraulice al C_2S este mai puţin eficientă comparativ cu C_3S, datorită cantităţilor reduse de $Ca(OH)_2$ eliberat la hidratare-hidroliză.

Celitul I corespunde soluţiilor solide de C_4AF şi C_2A coexistînd alături de C_2F în clincherele la care $M_{Al} < 0{,}64$.

Celitul I este un component de valoare medie în contextul acţiunii cu cenuşa, această afirmaţie este legată implicit de cantităţile diminuate de $Ca(OH)_2$ rezultate în procesele de hidratare-hidroliză.

Calităţile acestui component cunoscute din [6.3; 6.4] nu pot fi ignorate, motiv pentru care prezenţa lui în cimenturile hidrotehnice, care necesită căldură redusă la hidratare-

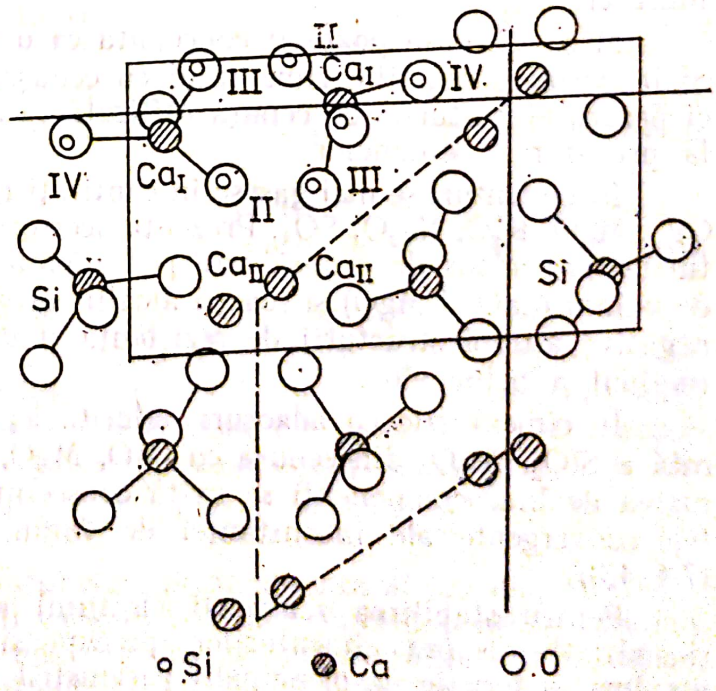


Fig. 6.2

hidroliză și rezistente chimice ridicate, este insubstituibilă cu C_3A. Adaosul de cenușă avantajează aceste proprietăți ale componentului C_4AF (§ 2.2).

Celitul II se deosebește de celitul I prin faptul că dispune de o cantitate mai mare de C_3A și mai redusă de C_2F. Activarea acestui component cu cenușă este insignifiantă motiv pentru care te nu justifica o valorificare practică specială.

S-a dedus prin metode electronomicroscopice că la cimenturile cu conținut ridicat în faze alumino-feritice se depun la solidificarea clincherului, sub formă sticloasă pe soluțiile solide de alit și belit, frînînd parțial procesele de hidratare-hidroliză a acestor silicați.

În prezența cenușii și a unor electroliți: $CaCl_2$, CaF_2, HCl etc. (9 § 2.8) aceste faze se distrug rapid accelerînd priza și întărirea.

Din punctul de vedere al aditivizării cu cenușă, atît C_2A cît și C_2F prin absența eliberării $Ca(OH)_2$ la hidratare nu prezintă interes.

Masa vitroasă provine prin solidificarea fără cristalizare a topiturilor parțiale ale clincherului, iar în funcție de viteza de răcire și de cantitatea de fază lichidă conținutul ei poate varia între 5 și 15% în cimenturi.

Faza sticloasă, dată fiind repartiția eterogenă a topiturilor parțiale la solidificare, se găsește intercalată dezordonat în interspațiile componenților C_3S și C_2S.

Din punct de vedere termodinamic masa vitroasă este instabilă dispunînd de un conținut energetic ridicat (entalpie + energie internă). Instabilitate termodinamică a acestor faze implică și viteze ridicate de hidratare.

Masa vitroasă poate fi concepută ca o fază cvasicristalină dezordonată ce favorizează reacțiile cimentului cu cenușa, de unde provine și importanța ei pentru cimenturile cu cenușă utilizată ca adaos fie la măcinare, fie direct la prepararea betoanelor.

În cimenturi se mai găsesc în cantități reduse și unii compuși secundarii CaO, MgO, K_2O, Na_2O, SO_3. Prezența acestora peste anumite limite în cimenturile fără adaos de cenușă este periculoasă întrucît furnizează inconstanta de volum (CaO și MgO) și reacții alcalii-agregat ($K_2O + Na_2O$) cu consecințe negative asupra structurii de rezistență și durabilitate a pietrei de ciment, implicit a betoanelor.

În cimenturile cu adaosuri datorită legării prin reacțiile de lungă durată a SiO_2, Al_2O_3 din cenușă cu CaO, MgO, K_2O, Na_2O din ciment cu formarea de hidrocomponenți se evită consecințe dăunătoare generate de efectele convergente ale inconstanței de volum și a reacțiilor alcalii-agregat (7 § 4.3).

Pentru stabilirea realizării efectului adaosului de cenușă cantitativ și calitativ asupra cimenturilor, precum și cantitățile optime, respectiv maxime în funcție de principalii parametrii și anume natura chimico-mineralogică a cimenturilor, respectiv tipul de ciment conform clasificării mine-

ralogice este necesar să se facă apel la reacţiile de hidratare-hidroliză redate prin următoarele ecuaţii simplificate:

$$C_3S + H_m \longrightarrow C_xSH_n + C_{(3-x)}H \qquad (6.2)$$

$$C_2S + H_m \longrightarrow C_xSH_n, + C_{(2-x)}H \qquad (6.3)$$

$$C_3A + H_6 \longrightarrow C_3AH_6 \qquad (6.4)$$

$$C_4AF + H_n - \begin{cases} \longrightarrow C_3AH_6 \\ \longrightarrow Ca(OH)_2 + Fe_2O_{3x}H_2O \end{cases} \qquad (6.5)$$

Pentru cimenturile cu adaos de cenuşă prezintă un mare interes componenţii care furnizează cantităţi sporite de $Ca(OH)_2$ la hidratare-hidroliză. În acest context se poate stabili ordinea descrescătoare a importanţei acestora în sensul C_3S, C_2S, C_4AF, C_3A. O tratare amplă şi fundamentată teoretic şi practic este efectuată în § 3.

Faza vitroasă din ciment se hidratează cu formare de cristale mixte cu proprietăţi intermediare compuşilor C_3AH_6 şi C_3FH_6, întrucît compoziţia ei este dominată de corpuri uşor fuzibile la ardere C_3A şi C_4AF şi care nu au posibilitate să cristalizeze integral din cauza vitezei de răcire a clincherelor.

6.3. EFECTUL ADAOSULUI DE CENUŞĂ ASUPRA COMPONENŢILOR MINERALOGICI AI CIMENTULUI

Pentru elucidarea efectului adaosului de cenuşă asupra cimenturilor în funcţie de natura mineralogică în Laboratoarele pentru noi materiale şi tehnologii a ICB s-au efectuat studii pe componenţi mineralogici puri fără şi cu 15%, 30% şi 45% adaos de cenuşă silicoaluminoasă de Işalniţa [6.7].

S-a urmărit prin mijloace derivatografice, difractometrice şi electronomicroscopice interacţiunea chimică şi efectele fizice ale adaosului de cenuşă asupra componenţilor mineralogici.

Compuşii mineralogici puri au fost sintetizaţi de noi după tehnologia descrisă în [6.5], iar studiile s-au efectuat pe paste de consistenţă normală cu şi fără cenuşă.

S-au urmărit în special procesele de formare a hidrosilicaţilor, hidroxidului de calciu şi structurii de rezistenţă. Cercetările au drept scop să stabilească caracteristicile cimenturilor, plecînd de la criteriul adiţional [6.6] conform căruia proprietăţile scalare şi vectoriale ale cimentului pot fi considerate ca funcţii aditive de proprietăţile componenţilor conform relaţiei:

$$p = \alpha\% \, C_3S + \beta\% \, C_2S + \gamma\% \, C_3A + \delta\% \, C_4AF \qquad (6.6)$$

Cu toate criticile aduse acestui concept, în absenţa altora mai adecvate, noi considerăm legea aditivităţii ca suficient de adecvată pentru evaluarea concordanţei dintre compuşii mineralogici şi proprietăţile cimenturilor. Unele neconcordanţe sînt neesenţiale prin faptul că nu implică modificări practice care să depăşească limitele erorilor admisibile.

6.3.1. Comportarea C_3S cu adaos de cenușă

În fig. 6.3, se prezintă analizele termodiferențiale pentru C_3S cu și fără adaos de cenușă (15%, 30% și 45%).

Se observă efectele endoterme de la 140°C—160°C și la 540°C—490°C. Se remarcă faptul că C_3S fără adaos eliberează cantități mari de $Ca(OH)_2$ care, prin legarea cu SiO_2 și Al_2O_3 din cenușă, se diminuează, în dependență de procentul de adaos ntrodus ajungînd la o scădere considerabilă (pentru cazul cu 45% cenușă).

Pentru primul efect specific hidrosilicatului C_xSH_n se observă o comportare contrară și anume acesta este mai redusă pentru componentul pur ca apoi să crească proporțional cu adaosul de cenușă (15—45%). Aceste constatări se pot explica dacă se ține seama de faptul că $Ca(OH)_2$ eliberat la hidratarea-hidroliza C_3S reacționează cu SiO_2 cu formarea suplimentară de C_xSH_n contribuind la creșterea acestui component și în consecință a efectului endoterm la 160°C.

Efectul cenușii în acest caz este deosebit de favorabil întrucît prin diminuarea atît de pregnată a $Ca(OH)_2$ se ameliorează multiple proprietăți ale C_3S hidratat și anume cresc rezistențele la coroziunea de tipul I și II, se micșorează porozitatea capilară în paralel cu creșterea porozității de gel cu implicații favorabile asupra ascensiunii și difuziei lichidelor.

De asemenea, se remarcă faptul că diminuarea cantităților de $Ca(OH)_2$ și creșterea gelurilor tobermoritice C_xSH_n cetermină o deplasare a temperaturilor de deshidratare pentru primul efect în zone mai ridicate, iar pentru al doilea mai scăzute.

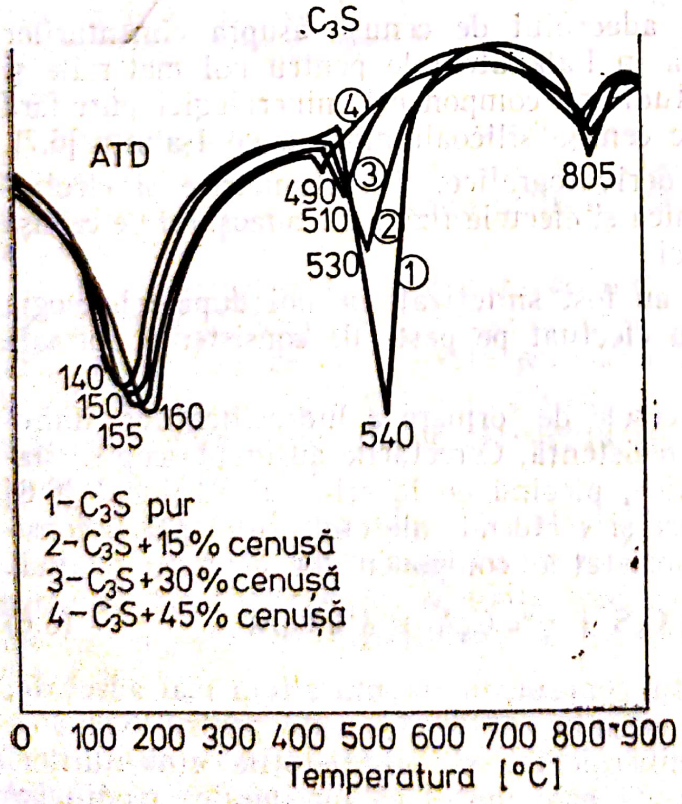


Fig. 6.3

Deplasarea picurilor este un indiciu al modificărilor cantitative a raporturilor dintre cele două faze, știut fiind că pentru cantități mai mari de geluri picul se situează spre temperaturi ridicate, iar cu scăderea cantităților de $Ca(OH)_2$ fenomenul este invers.

Este important de semnalat că pe lîngă compușii cristalini $Ca(OH)_2$ C_xSH_n etc, puși în evidență prin difracția cu raze X (fig. 6.4), se sesizează și la probele cu adaos de cenușă acești compuși sînt puțin modificați cantitativ iar suplimentar apar și alți componenți prezenți în cenușă (mulit, cuarț, hematit etc.).

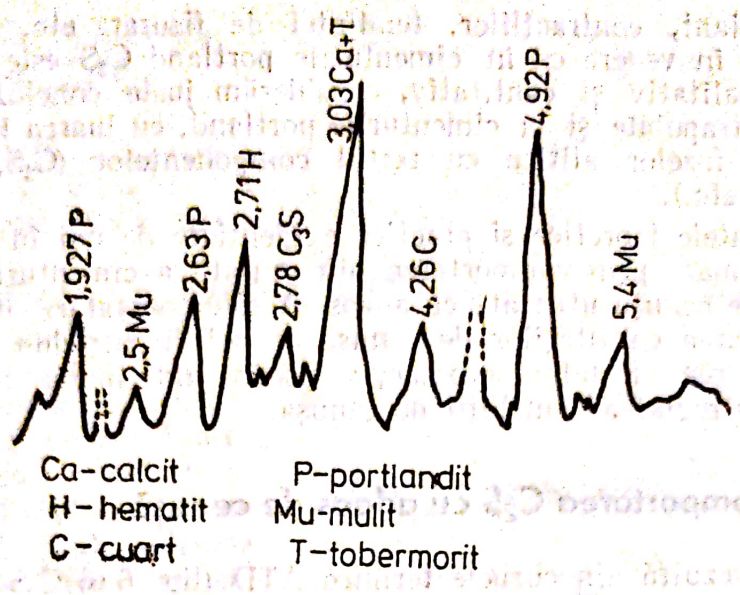


Fig. 6.4

Se precizează că legarea $Ca(OH)_2$ de către SiO_2 din cenuşă sub formă de geluri tobermoritice are drept efect suplimentar şi accelerarea hidratării a C_3S, ca urmare a modificării cineticii interacţiunii alitului cu apa. Este logic ca prin combinarea $Ca(OH)_2$ cu SiO_2 din cenuşă să scadă suprasaturarea cu $Ca(OH)_2$ şi în aceste condiţii noi cantităţi de $Ca(OH)_2$ să treacă în soluţie prin hidratare şi hidroliză silicatului tricalcic.

În ceea ce priveşte creşterea rezistenţelor la compresiune R_c şi întindere din încovoiere R_{ti} (fig. 6.5) se sesizează o creştere atingînd un maximum pentru 30% adaos de cenuşă.

Maximul de pe curba rezistenţelor mecanice reflectă atingerea unei cantităţi optime de adaos specifice pentru C_3S în strînsă corelaţie cu cantitatea de $Ca(OH)_2$ eliberată la hidratare-hidroliză.

Pentru probele cu 45% adaos se constată o reducere a rezistenţelor mecanice pe considerentul că o parte din cenuşă rămînînd nelegată îndeplineşte exclusiv un rol fizic de microagregat fin cu implicaţii defavorabile asupra ra-

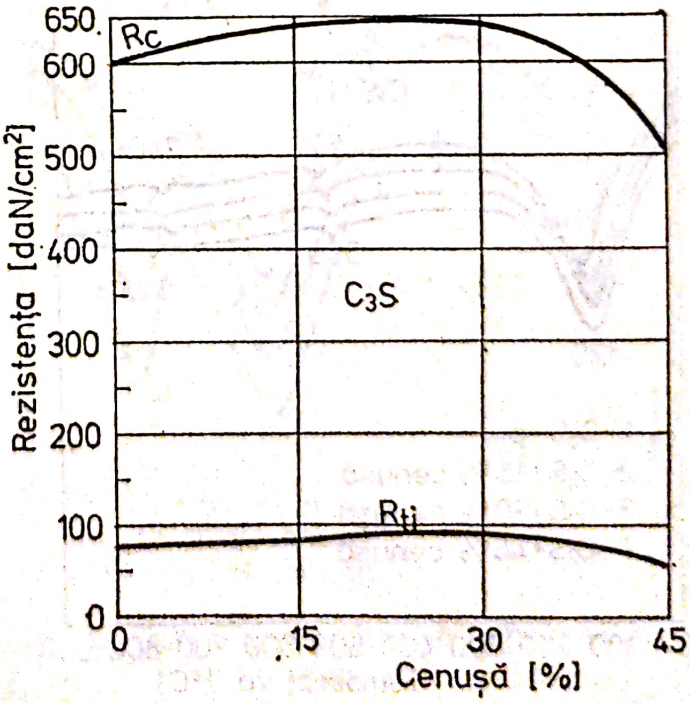


Fig. 6.5

portului apă/liant, contracțiilor, tendinței de fisurare etc. După opinia noastră, avînd în vedere că în cimenturile portland C_3S este componentul valoros, atît calitativ și cantitativ, considerăm juste concluziile stabilite care pot fi extrapolate și la cimenturile portland, cu luarea în considerare a coexistenței fazelor alitice cu restul componenților (C_2S, C_3A, C_4AF, faza sticloasă etc.).

Fundamentele teoretice și practice evidențiate de noi în acest context găsesc o confirmare prin comportarea diferențiată a cimenturilor în raport cu cantitatea de cenușă utilizată ca adaos. Aceste constatări sînt importante pentru optimizarea cantităților de cenușă ce pot fi introduse în cimenturi și pentru obținerea efectelor maxime, respectiv anticiparea realizării unor proprietăți prin reglarea cantității de cenușă.

6.3.2. Comportarea C_2S cu adaos de cenușă

Așa cum rezultă din curbele termice ATD (fig. 6.6) C_2S furnizează în procesele de hidratare-hidroliză cantități mai scăzute de $Ca(OH)_2$ extinse pe o durată îndelungată și în consecință reacțiile cu SiO_2, Al_2O_3 și Fe_2O_3 din cenușă decurg lent extrapolate pe timpi îndelungați.

Pentru acest component cantitatea de $Ca(OH)_2$ fiind redusă adaosul de cenușă, care asigură obținerea de proprietăți fizico-mecanice maxime, se situează între 15 și 20%.

Prin comparație cu fenomenele descrise la C_3S, din punct de vedere calitativ nu sînt deosebiri esențiale, discrepanțele sesizate sînt de ordin cantitativ cu privire la cele 3 efecte endoterme C_xSH_n(120°C) $Ca(OH)_2$ (520°C) $CaCO_3$ (740°C). Datorită cantităților mai reduse de $Ca(OH)_2$, C_xSH_n și Ca CO_3 temperaturile corespunzătoare picurilor respective sînt deplasate înspre zona valorilor mici. La C_2S analog cu C_3S prin difracție cu raze X s-au pus în evidență componenți specifici din sistemul C_2S-cenușă-apă $Ca(OH)_2$, C_xSH_n, $CaCO_3$, mulit, cuarț, hematit.

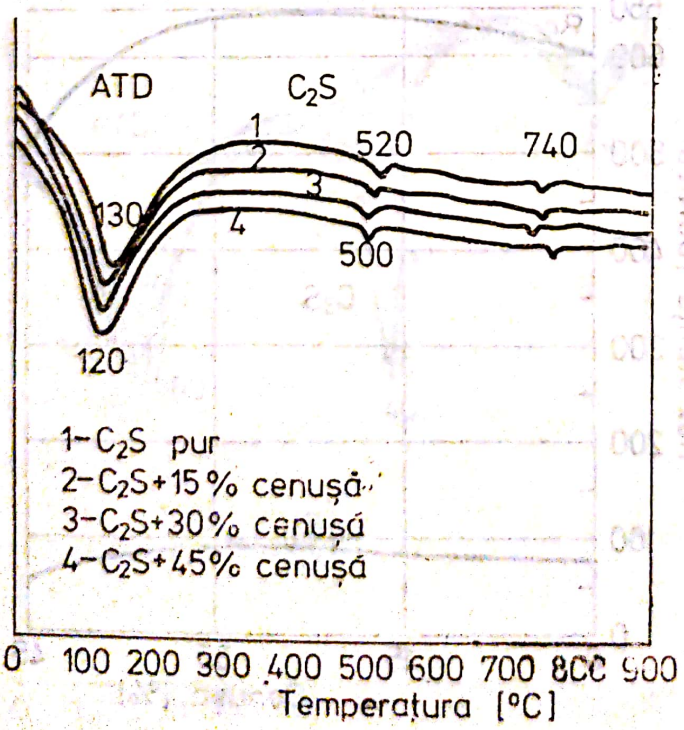


Fig. 6.6

În privința efectului adaosului de cenușă asupra rezistențelor mecanice pe baza datelor din fig. 6.7, se poate observa că rezistențele maxime se ating la circa 15% adaos de cenușă. O cantitate mai mare diminuează rezistența prin efectul fizic de microagregat al cenușii libere.

6.3.3. Comportarea lui C_4AF

În fig. 6.8. se prezintă curbele DTA şi DTG pentru componentul pur şi cu adaos de cenuşă.

Se constată că fazele aluminatice C_2AH_8, C_4AH_{13}, C_3AH_6 sînt aproape insensibile faţă de adaosul de cenuşă.

Avînd în vedere faptul că se eliberează la hidratare-hidroliză cantităţi reduse de $Ca(OH)_2$, C_4AF poate adiţiona maximum 10—15% cenuşă.

Un adaos mai mare are repercursiuni negative asupra proprietăţilor de rezistenţă şi durabilitate prin efectul de microagregat al surplusului de cenuşă, care depăşeşte limitele impuse de curbele granulometrice pentru fracţiunea 0,2 (fig. 6.9.).

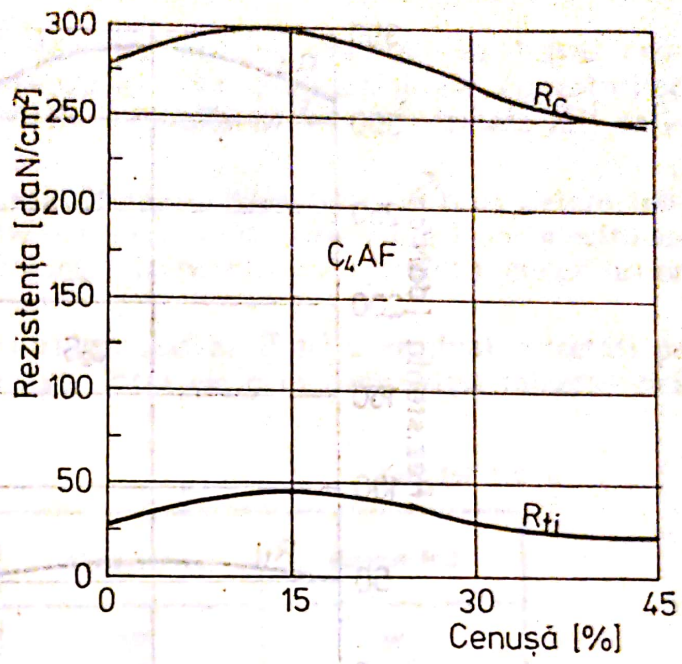


Fig. 6.7

6.3.4. Comportarea lui C_3A

În cazurile fazelor aluminatice opiniem pentru utilizarea cenuşilor sulfocalcice, întrucît C_3A nu furnizează decît cantităţi foarte reduse de $Ca(OH)_2$ la hidratare, efectul adaosului de cenuşă este minim şi nu implică o tratare specială.

În lumina datelor stabilite pe componenţi mineralogici puri, ţinînd seama şi de raportul între fazele alitice, belitice, celitice din ciment, rezultă că pe baza calculului confirmat de experienţele noastre adaosul optim de ce-

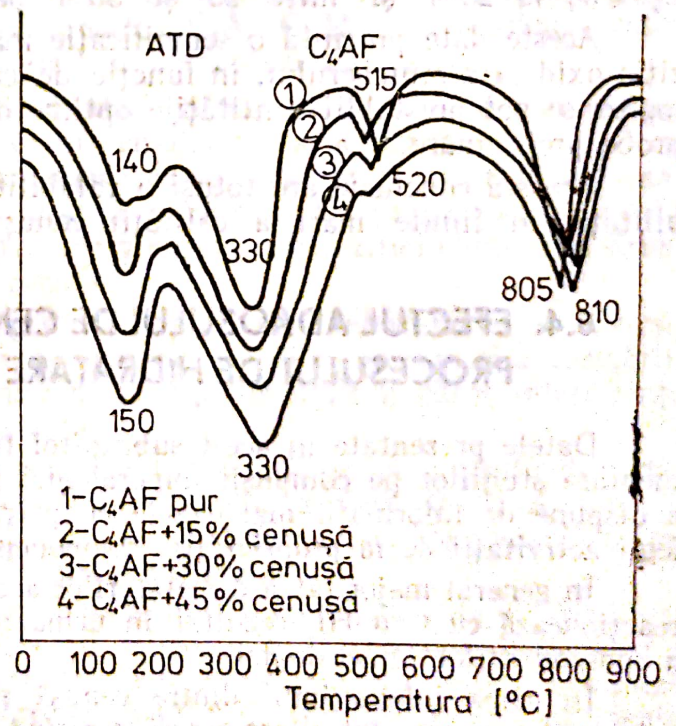


Fig. 6.8

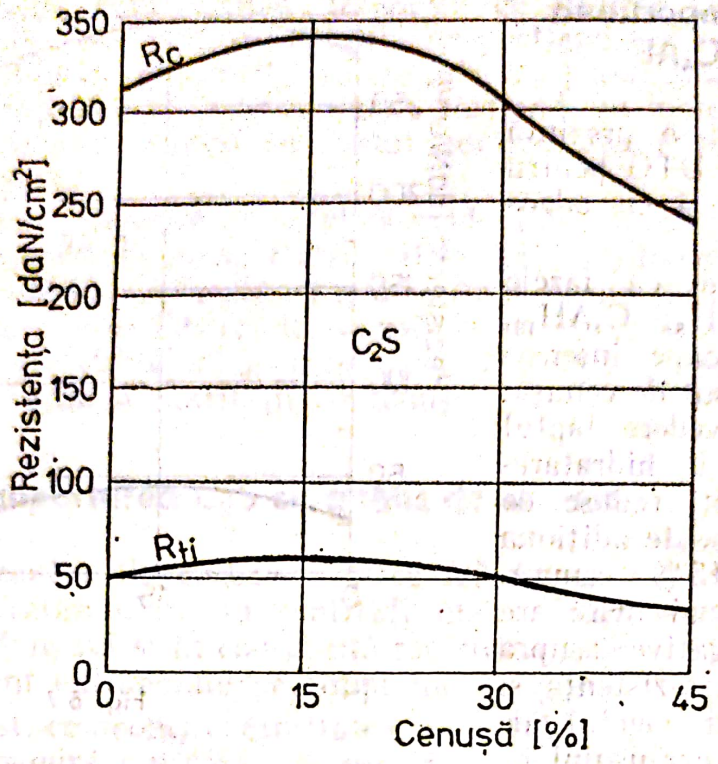


Fig. 6.9

nușă se situează la 15% pentru cimenturile belitice, pentru portland cu $C_3S \leqslant 50$ la 20% și între 30 și 35% pentru cimenturile alitice [6.7].

Aceste date prezintă o semnificație majoră, întrucît cunoscînd compoziția oxidică a clincherului, în funcție de care se calculează fazele mineralogice, se pot prestabili cantitățile optime de cenușă fără a mai fi necesare probe preliminare.

Această concluzie are totuși o valabilitate limitată în contextul variabilității în limite mari a calității cenușilor utilizate pentru aditivare.

6.4. EFECTUL ADAOSULUI DE CENUȘĂ ASUPRA PROCESULUI DE HIDRATARE ȘI ÎNTĂRIRE LA CIMENTURI

Datele prezentate în acest subcapitol trebuie considerate ca și complementare studiilor pe compușii mineralogici puri cu adaos de cenușă, pentru a dispune de informații mai exacte cu privire la extrapolarea valabilității legii activității de la proprietățile componenților mineralogici la cimenturi.

În general majoritatea cercetătorilor acceptă teza conform căreia cenușa reacționează cu $Ca(OH)_2$ rezultat în urma proceselor de hidratare-hidroliză a componenților mineralogici.

În urma interacțiunii dintre cenușă și cimenturi, majoritatea particulelor de cenușă sînt descompuse, formînd faze noi de hidrosilicați (CSH) și hidroaluminați (CAH) de calciu.

Studii sistematice în acest domeniu au fost efectuate de Lukas care [6.8] interpretează explicit modificările unor proprietăţi ale cimenturilor cu adaos de cenuşă, prin schimbările survenite în fazele hidratate atît calitativ, cît şi cantitativ.

În studierea acestor procese apar unele dificultăţi de interpretare teoretică şi practică, întrucît studiile derivatografice, difractometrice, electronomicroscopice au marcat unele analogii între hidrocomponenţii cimenturilor cu şi fără adaos de cenuşă.

Pentru a obţine date suplimentare Lukas [6.8] a efectuat cercetări pe două tipuri de cimenturi diferenţiate între ele prin compoziţia mineralogică (tabelul 6.2.).

Tabelul 6.2

Componenţi mineralogici %	Ciment P 1	Ciment P 2
C_3S	57	49
C_2S	19,5	22,0
C_3A	6,3	4,1
C_4AF	5,0	4,0
Sticlă	6,0	10,0
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	5,5	6,4

Cercetările au fost orientate în direcţia studierii efectului cenuşii asupra fazelor silicatice (C_3S+C_2S) şi aluminatice (C_3A+C_4AF), iar pentru comparaţie au fost efectuate studii similare pe cimenturi fără adaos.

În conjunctura prezentă atît studiul întreprins de noi pe componenţi mineralogici puri, cît şi pe cimenturi cu diverse adaosuri de cenuşă corespund imperativului actual, ţinînd seama că se comit erori cu privire la cantitatea şi calitatea adaosului de cenuşă şi ciment. De asemenea, nu există o părere unanim acceptată şi convergentă asupra compoziţiei chimice şi structurii HSC şi HAC cu adaos de cenuşă.

Unele contradicţii şi divergenţe de opinii sînt determinate de diversitatea condiţiilor şi de caracterul eterogen al cenuşilor, precum şi a variabilităţii simultane a mai multor parametri experimentali a căror interferenţă este dificil de anticipat şi interpretat.

Unii autori au stabilit că genurile tobermoritice nu prezintă difracţia razelor X, iar alţii au sesizat efectele de difracţie la circa 10—12 Å precum şi la 3,03 Å. În cazul cimenturilor cu cenuşi, fazele cristaline prezintă o importanţă insignifiantă în primele zile de hidratare.

După o perioadă de circa 18 luni rămîne o cantitate minimă de C_3S şi C_2S care atestă faptul că hidrosilicaţii de calciu au o structură similară cu a tobermoriţilor parţial amorfi sau cvasiamorfi. Difracţia cu raze X evidenţiază efecte mai puţin semnificative care aşa cum e de aşteptat nu sînt suficiente pentru o evaluare cantitativă a proceselor fizico-chimice complexe ale hidratării.

Este rațional ca fazele silicatice C_3S și C_2S să se comporte diferit în raport cu adaosul de cenușă (30%), atît între ele cît și față de cimenturile fără adaos. După 18 luni s-a constatat că C_3S poate fi identificat exclusiv în piatra de ciment fără cenușă, în timp ce acest component este descompus și neidentificabil în cimenturile cu cenușă. Testele cu raze X arată o comportare diferită a componentului C_2S în cimenturile cu 30% cenușă.

Astfel, după 18 luni de hidratare în cimenturile fără cenușă nu s-a putut pune în evidență prezența lui C_2S. Aceste constatări au fost confirmate prin studierea și a altor tipuri de cimenturi cu și fără cenușă.

Comportarea diferită a C_2S față de C_3S este în interdependență de cantitatea mult mai scăzută de $Ca(OH)_2$ rezultat la hidratare. În ceea ce privește comportarea C_3A din ciment, se știe că în prezența $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (ghips) se formează în prima fază complexul $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ etringit. La o cantitate de ghips insuficientă concomitent cu acest compus rezultă hidroaluminații de tipul C_4AH_{12} și C_2AH_8 hexagonali cunoscuți pentru tendință facilă de transformare în C_3AH_6 urmată de diminuarea structurii de rezistență (§ 3.3.5).

Așa cum am constatat și noi pe compuși mineralogici puri, efectul adaosului de cenușă asupra lui C_3A este insignifiant, prezența etringitului fiind dominantă atît în cimenturile cu și fără cenușă. După o anumită perioadă $C_3A \cdot 3VaSO_4 \cdot 31H_2O$ se descompune în $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O$ cu punerea în libertate a $2\ CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Un rol important îl au și raporturile dintre C_3A/ghips, C_3A/C_4AF și C_3S/C_2S.

În fig. 6.10 și 6.11 se prezintă scăderile procentuale de masă pentru C_3S și C_2S după mai mulți autori. Rezultă că C_3S are o viteză mare de hidratare evaluată prin scăderea de masă cu 50% la 28 de zile, în timp ce C_2S prezintă o viteză redusă de hidratare (medie 75%) realizînd o pierdere de masă de max. 25%. Procesele pentru C_3S evoluează proporțional în timp, avînd caracter liniar pînă la hidratare completă, în timp ce pentru C_2S curbele sînt lente pînă la 28 zile, ca apoi să scadă considerabil după această vîrstă.

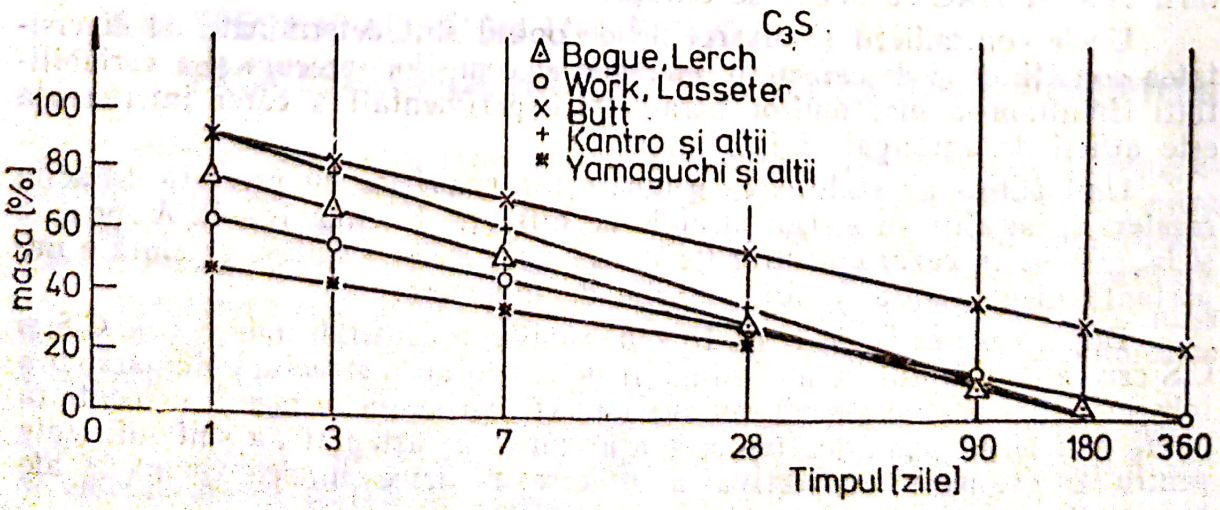


Fig. 6.10

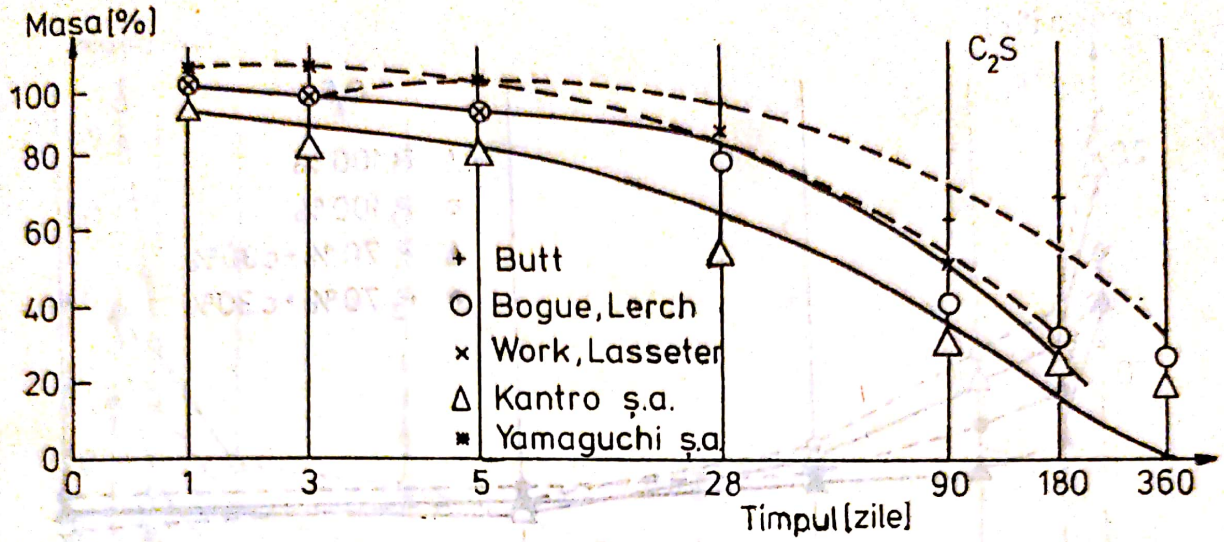


Fig. 6.11

Cercetările făcute pe cele două tipuri de cimenturi, P_1 și P_2, diferențiate între ele, în special prin conținutul de C_3S (57% pentru primul și 49% pentru al doilea) cu adaos de 30% cenușă au scos în evidență comportarea diferită la hidratare.

În fig. 6.12 se prezintă efectul adaosului de cenușă asupra componentului C_3S pentru cele două tipuri de cimenturi P_1 și P_2. Se observă că adaosul de cenușă prin efectul hidraulic de legare a $Ca(OH)_2$ rezultat la hidroliza C_3S accelerează viteza proceselor chimice evaluate în cazul discutat prin scăderea de masă.

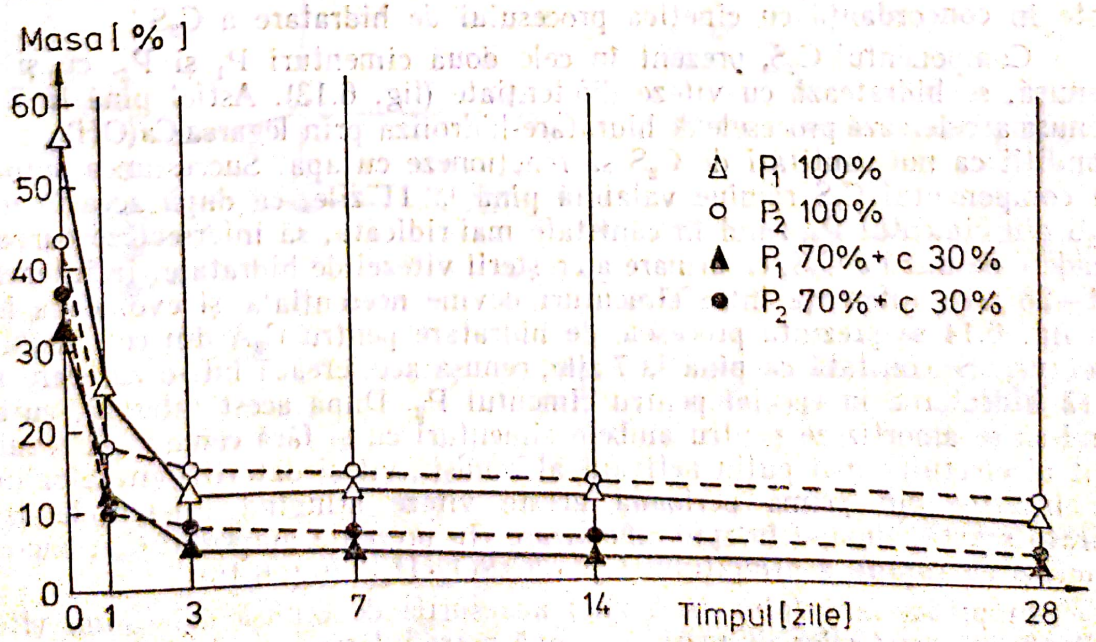


Fig. 6.12

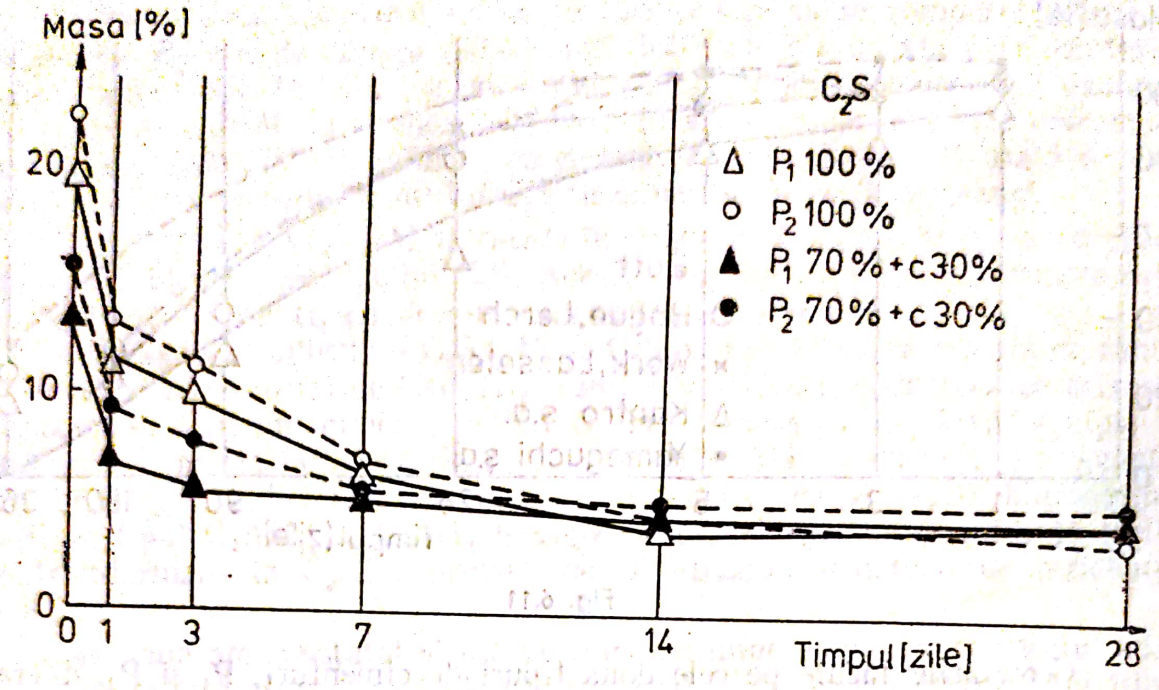


Fig. 6.13

Se menţionează că cimentul P_1, avînd un conţinut în C_3S mai ridicat furnizează cantităţi sporite de $Ca(OH)_2$ ce implică cresterea vitezelor de hidratare-hidroliză în comparaţie cu cimentul P_2.

Pierderea de masă a C_3S prin reacţie cu cenuşa se desfăşoară cu viteze diferite în timp şi anume; rapide la 3 zile, lente peste 3 zile, ca după această perioadă viteza să prezinte o tendinţă evidentă de stabilizare. Constatarea este în concordanţă cu cinetica procesului de hidratare a C_3S.

Componentul C_2S, prezent în cele două cimenturi P_1 şi P_2, cu şi fără cenuşă, se hidratează cu viteze difetenţiate (fig. 6.13). Astfel pînă la 7 zile cenuşa accelerează procesele de hidratare-hidroliză prin legarea $Ca(OH)_2$, creind condiţii ca noi cantităţi de C_2S să reacţioneze cu apa. Succesiunea stabilită la componentul C_3S rămîne valabilă pînă la 11 zile, ca după această dată, C_2S din cimentul P_2, fiind în cantitate mai ridicată, să intersecteze curba de scădere de masă a C_3S, ca urmare a creşterii vitezei de hidratare. În intervalul 14—28 zile, diferenţa între cimenturi devine neesenţială şi evoluează lent. În fig. 6.14 se prezintă procesele de hidratare pentru C_3A din cele două cimenturi. Se constată că pînă la 7 zile, cenuşa accelerează într-o oarecare măsură hidratarea în special pentru cimentul P_2. După acest interval, curbele tind să se amortizeze pentru ambele cimenturi cu şi fără cenuşă, ca rezultat atît al efectului mai puţin activant al cenuşii, cît şi datorită vitezelor mari de întărire din prima perioadă aceste viteze atingînd diferenţele la o durată scurtă, tinzînd în spre amortizare. În prezenţa ghipsului C_3A conduce a formarea rapidă a etingitului $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot H_{31}$, (fig. 6.15).

În prima fază (pînă la 3 zile) adaosurile de cenuşă determină viteze ridicate ale creşterilor de masă, ca după acest interval să devină mai lente, manifestînd tendinţă de amortizare între 7 şi 28 zile. Se constată că cenuşa

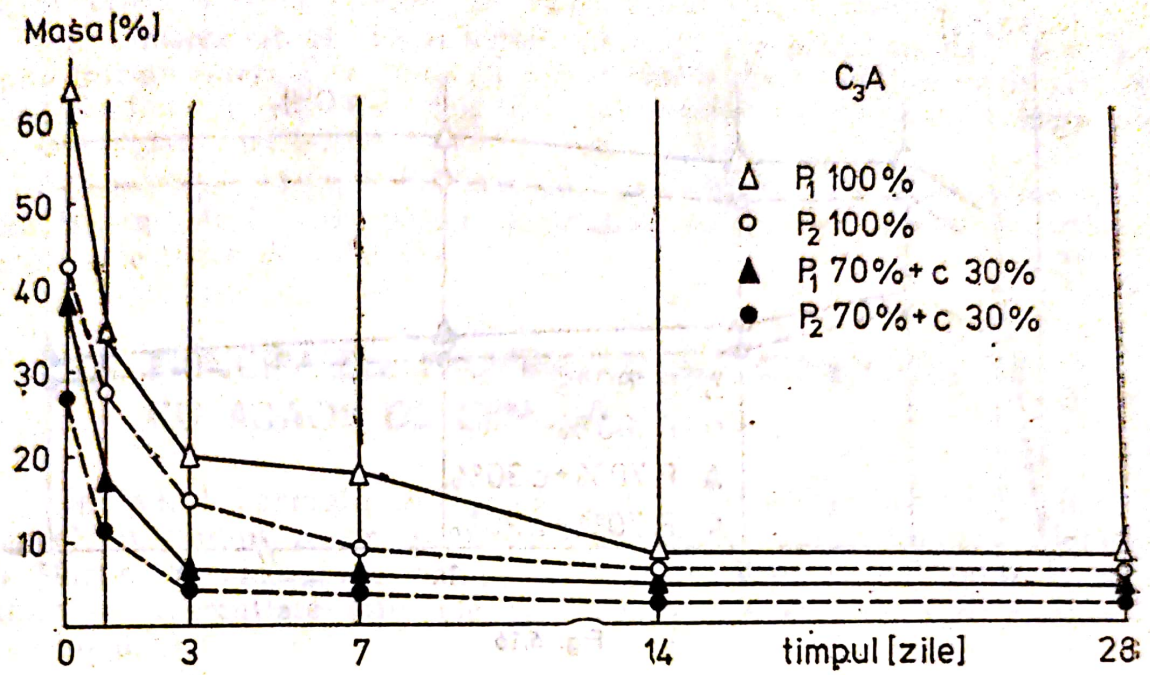


Fig. 6.14

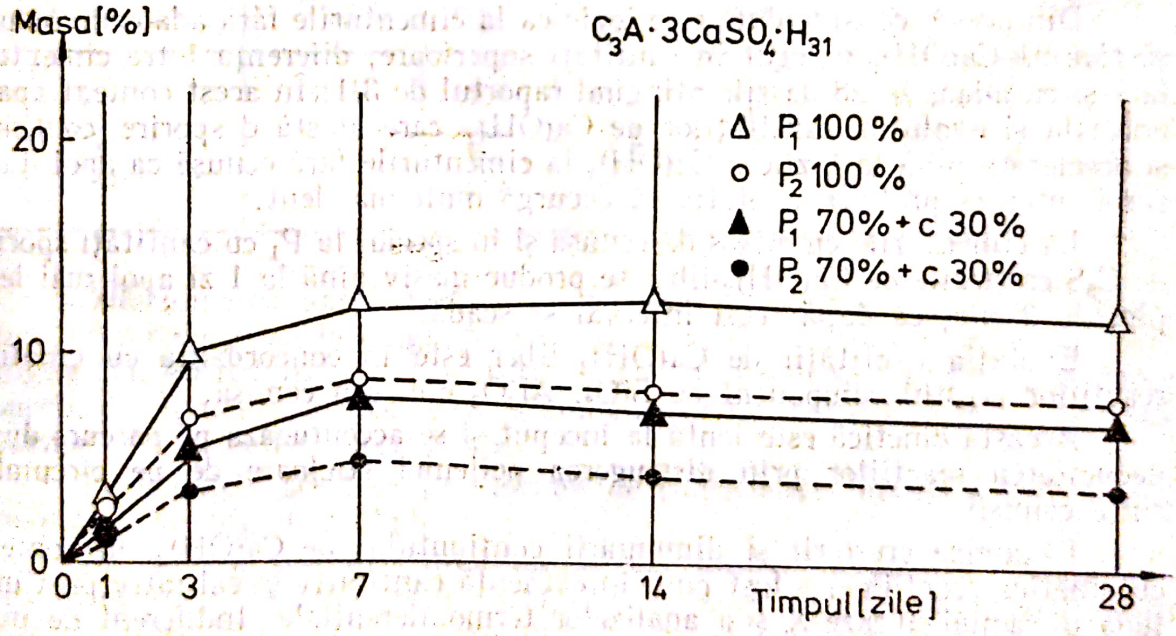


Fig. 6.15

are un efect neglijabil de activare a hidratării componentului C_3A atît sub formă de etringit, cît şi în absenţa ghipsului, fapt reflectat în valorile creşterilor de masă superioare pe întreg parcursul întăririi la cimenturile fără adaos în comparaţie cu cel cu cenuşă (fig.6.16). Fenomenul se explică prin faptul că la hidratarea acestui compus nu se eliberează $Ca(OH)_2$ care să interacţioneze cu componenţii cenuşii cu efecte pozitive cunoscute. În ceea ce

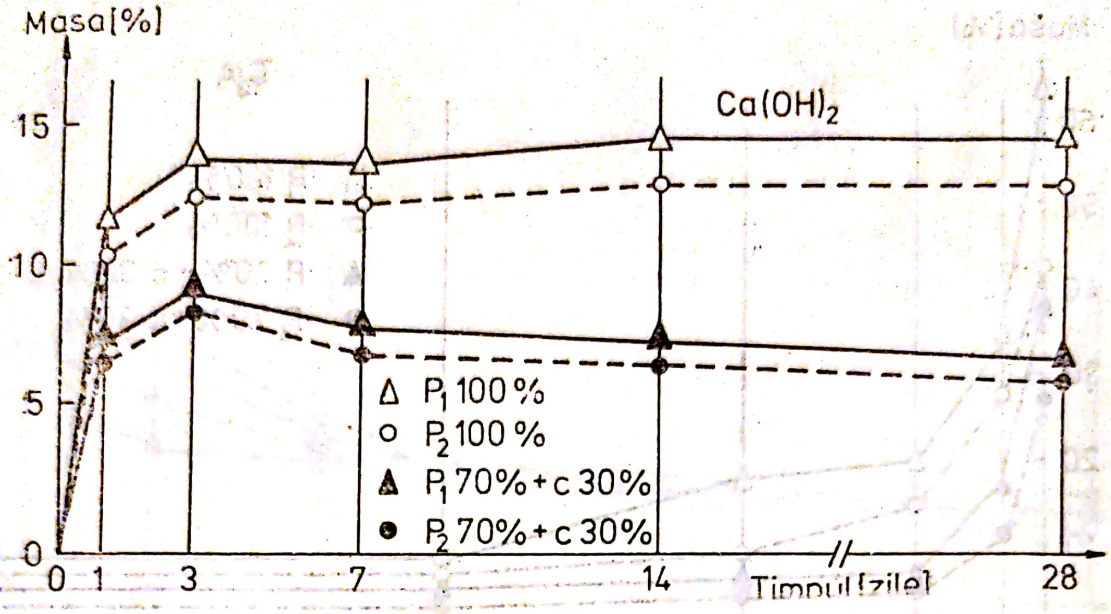


Fig. 6.16

privește cantitatea de $Ca(OH)_2$ rezultată la hidroliza C_3S și C_2S (fig. 6.16) adaosul de cenușă produce legarea acestuia sub formă de CSH, CAH etc.

Din aceste considerente este logic ca la cimenturile fără adaos de cenușă să rămînă $Ca(OH)_2$ nelegat în cantități superioare, diferența între cimenturi fără și cu adaos la 28 de zile atingînd raportul de 3/1. În acest context apare normală și evoluția cantităților de $Ca(OH)_2$ care atestă o sporire continuă și accelerată pînă la 3 zile a $Ca(OH)_2$ la cimenturile fără cenușă ca apoi după acest interval procesul evolutiv să decurgă mult mai lent.

La cimenturile cu adaos de cenușă și în special la P_1 cu cantități sporite de C_3S creșterile de $Ca(OH)_2$-liber se produc masiv pînă la 1 zi apoi mai lent pînă la 3 zile, ca după acest interval să scadă.

Evoluția cantității de $Ca(OH)_2$ liber este în concordanță cu cinetica reacțiilor acestui component cu SiO_2, Al_2O_3 etc. din cenușă.

Această cinetică este lentă la început și se accentuează pe parcurs după declanșarea reacțiilor prin distrugerea peliculei sticloase de pe circumferința cenușii.

Dinamica creșterii și diminuării conținutului de $Ca(OH)_2$, în context cu cinetica reacțiilor, a fost pusă în evidență cantitativ și calitativ prin metoda difracției cu raze X și a analizelor termodiferențiale. Indiferent de mijlocul de investigație se observă o creștere continuă a fazelor silicatice în funcție de raportul CaO/SiO_2. Cu evoluția reacțiilor în timp, raportul CaO/SiO_2 scade prin formarea hidrosilicaților de calciu. În privința legării $Ca(OH)_2$ în CSH și CAH cinetica se desfășoară diferențiat. În prima perioadă (3—7 zile) absorbția $Ca(OH)_2$ este rapidă, ca după acest interval să tindă spre amortizare. Constatarea a fost confirmată și prin analize termice. După absorbția $Ca(OH)_2$ de către gelurile silicatice, urmează o temporizare evidentă a procesului.

Este de menţionat că formarea structurii de rezistenţă prin măsurarea R_c nu urmează strict procesul de legare a $Ca(OH)_2$ de cenuşă.

Se remarcă faptul că rezistenţele cresc lent, în prima perioadă şi se dezvoltă într-un interval de timp mult mai extins decît la cimenturile fără cenuşă. În final rezistenţele ating cum este normal valori net superioare faţă de cimenturile fără adaos.

Rezistenţele depind de procesul de absorbţie şi chemoabsorbţie a $Ca(OH)_2$ în geluri şi în special de reacţiile de formare a hidrosilicaţilor şi fenomenele fizice de întărire.

6.5. PRINCIPALELE PROPRIETĂŢI ALE CIMENTURILOR CU ADAOS DE CENUŞĂ

În cadrul Laboratorului pentru noi materiale şi tehnologii ICB, în paralel cu studiul pe componenţii mineralogici puri, procesele hidratării în funcţie de adaosul de cenuşă au fost abordate pe mai multe tipuri de cimenturi diferenţiate între ele prin conţinutul în C_3S, C_2S, C_4AF, C_3A (tabelul 6.3.).

Tabelul 6.3

Componenţi mineralogici	Alitic A	Alitic moderat Am	Feroportland alitic FPA	Portland normal Pn	Feroportland belitic FPB	Belitic B
C_3	67,8	59,9	57,7	38,6	21,2	21,4
C_2S	5,9	12,6	18,4	29,0	53,4	53,1
C_3A	9,1	8,7	0,5	11,7	1,0	11,9
C_4AF	11,5	15,0	16,2	13,0	16,6	7,6

Determinarea apartenenţei cimenturilor la tipurile cunoscute s-a efectuat prin recurgerea la diagrama de clasificare după compoziţia mineralogică (fig. 6.17). Au rezultat ca cimenturile luate în studiu se încadrează în zonele specifice tipurilor alitice (A), aluminat feritic normal F.P.A., portland normal (P) şi belitic normal (B).

Rezistenţele acestora pe mortare de consistenţă normală sînt date în diagrama din fig. 6.18 [6.9].

În vederea stabilirii interdependenţei dintre compoziţia mineralogică a cimenturilor, evaluată prin variabilitatea celor patru componenţi principali cu tipul şi cantitatea adaosului de cenuşă, în cercetările noastre (6.7) s-a considerat drept criteriu principalele caracteristici ca: hidratarea, hidroliza, întărirea, apa pentru pasta de consistenţă normală, proprietăţile reologice şi constanţa de volum, rezistenţele mecanice, căldura de hidratare etc.

Cenuşile utilizate ca adaos se încadrează în tipurile silicoaluminos şi calcic. Ultimul tip, întrucît nu este specific cenuşilor româneşti, ca de exemplu celor din Anglia, Polonia, SUA etc., a fost sintetizat în laborator prin intro-

Scanned with OKEN Scanner

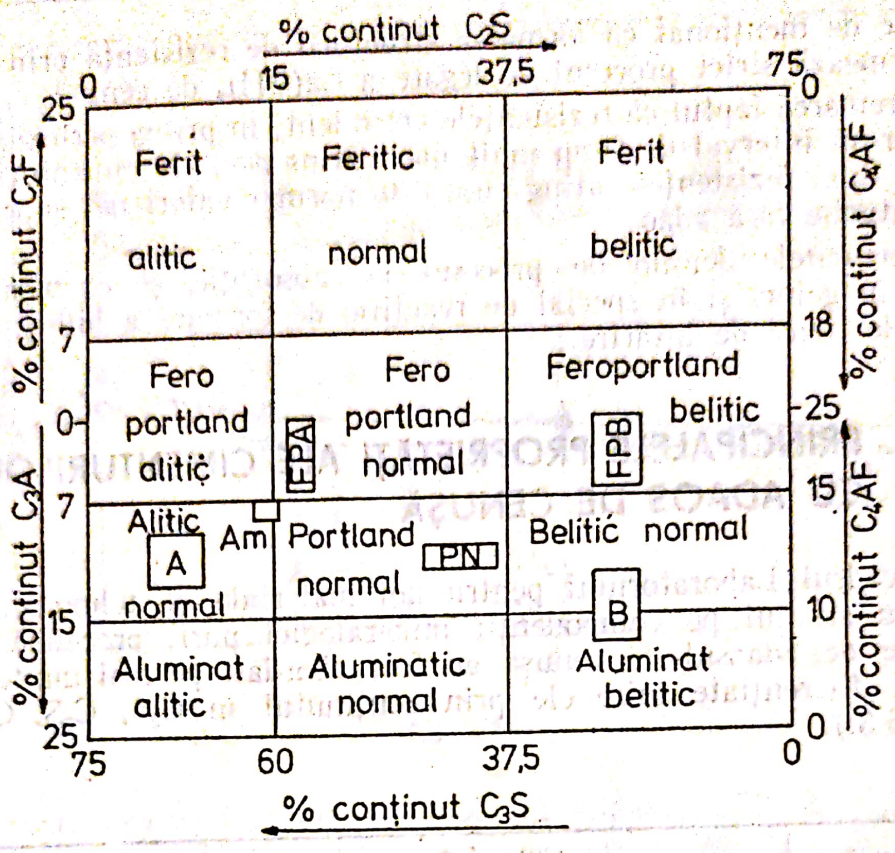


Fig. 6.17

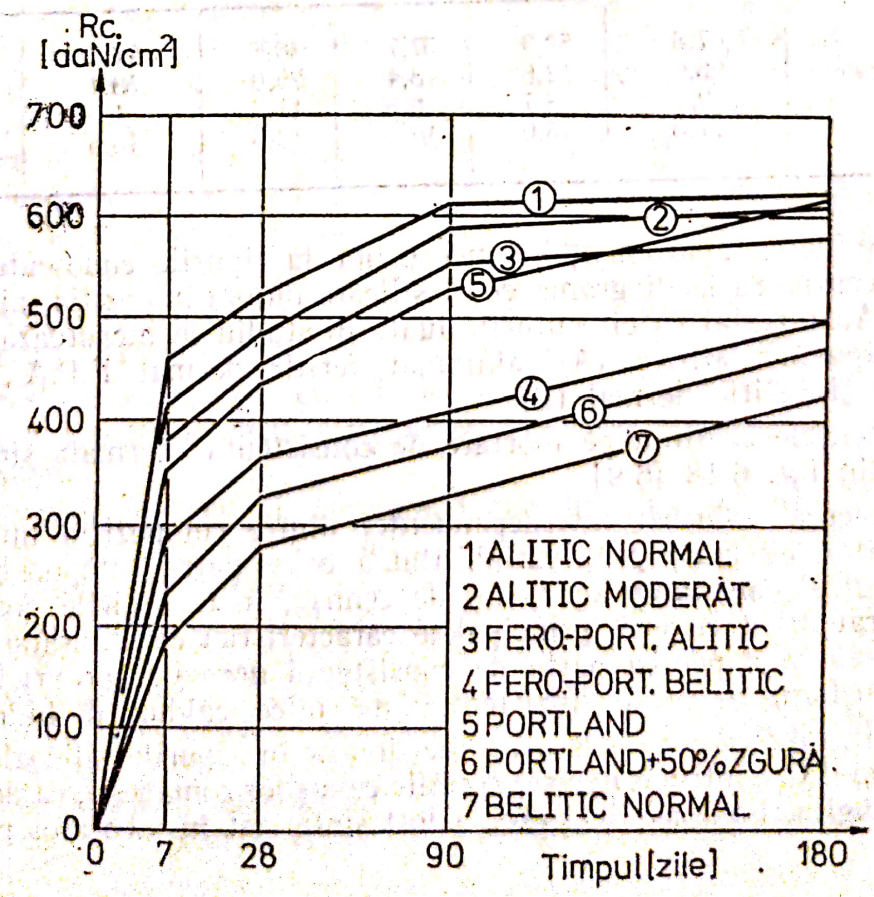


Fig. 6.18

ducerea la arderea cărbunilor a $CaCO_3$ calculat pentru a se obține o cantitate de CaO de circa 20%. S-au experimentat cantități variabile de cenușă și anume 15—50% din greutatea cimentului [6.18].

Clincherele de ciment au fost măcinate simultan cu cenușile și un adaos de ghips (4%), pentru reglarea timpului de priză, pînă la un reziduu de circa 8—10% pe sita de 4900 och/cm².

În continuare se prezintă modificările generate de cenușă asupra principalelor proprietăți.

6.5.1. Apa pentru pasta de consistență normală. Tipuri de apă

Apa în pasta de ciment îndeplinește un rol dublu, chimic și fizic. Rolul chimic al apei este de a participa la reacțiile de hidratare și hidroliză a constituienților mineralogici. Efectul fizic al apei se reduce la faptul de a imprima plasticitatea-mobilitate (lucrabilitatea) pastei prin reducerea frecărilor interioare, în scopul punerii în operă cu consum de lucru mecanic minim.

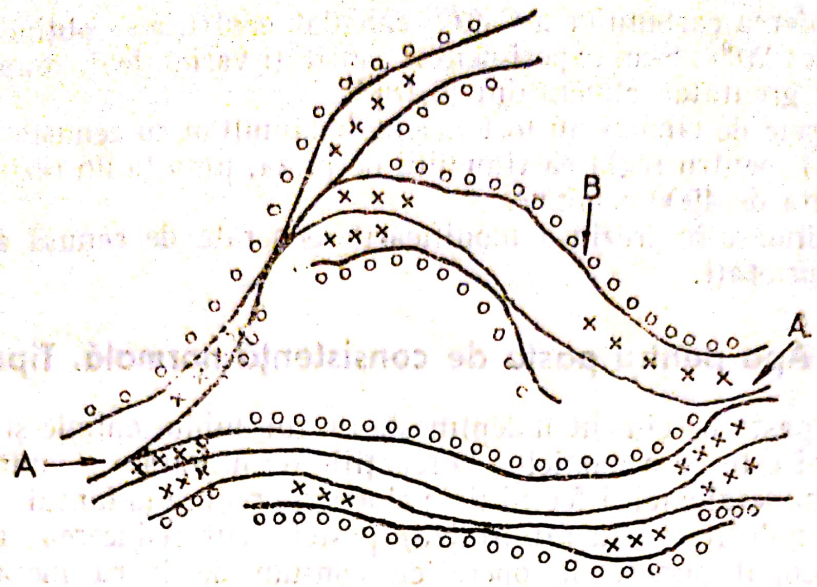
Apa din piatra de ciment poate fi cercetată prin mai multe metode. Unele din aceste metode se bazează pe analiza termică diferențiată (fig. 6.3, 6.6, 6.8). Interpretînd efectele endoterme pentru piatra de ciment, iar pentru o analiză mai exactă și pentru cei patru componenți, se deduce că apa poate coexista sub formă de:

— *apa fizică* există în porii de dimensiuni mai mari și este cedată la temperaturi relativ scăzute, cu începere de la 30°—40°C în funcție de echilibrul dintre umiditatea atmosferică și tensiunea de vapori a acesteia;

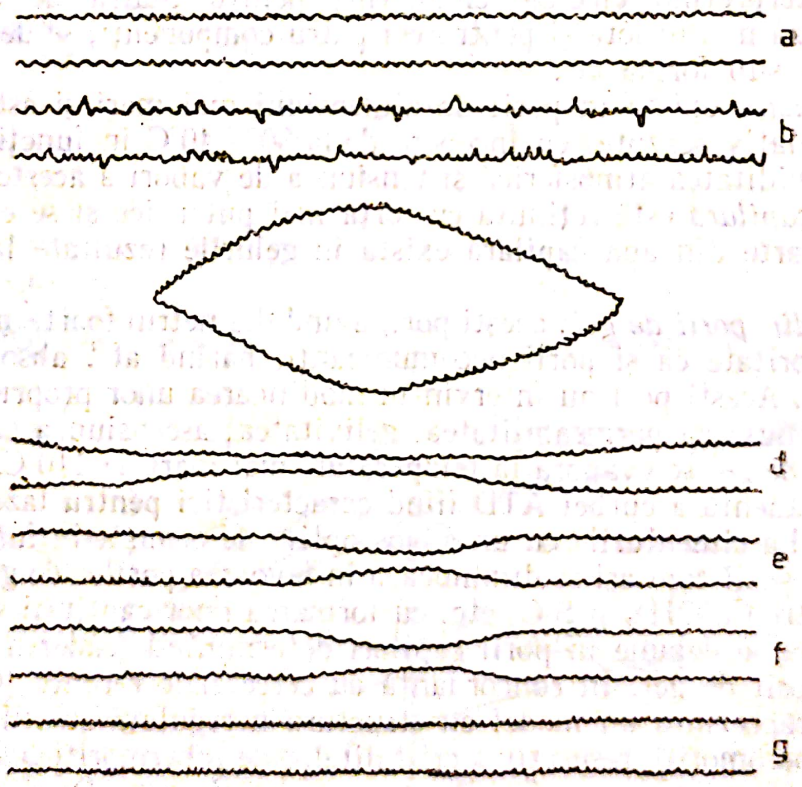
— *apa capilară* este reținută cu forța mai puternice și se evaporă pînă la 110°C; o parte din apa capilară există în gelurile rezultate la hidratarea cimentului;

— *apa din porii de gel*; acești pori, avînd diametrul foarte mic, funcționează în majoritate ca și porii necomunicanți, barînd atît absorbția, cît și migrarea apei. Acești pori nu intervin în modificarea unor proprietăți ale betoanelor cu cenușă ca permeabilitatea, gelivitatea, ascensiunea capilară etc.; apa din porii de gel se evaporă la temperaturi mai mari de 110°C, situîndu-se pe panta ascendentă a curbei ATD fiind caracteristici pentru fazele tobermoritice C_xSH_n. La cimenturile cu un adaos optim de cenușă, în funcție de mai mulți factori, porii capilari se diminuează în favoarea porilor de gel ca urmare a reacției dintre $Ca(OH)_2$ și SiO_2 etc. cu formarea unor cantități suplimentare de C_xSH_n care se depune în porii capilari determinînd scăderea dimensiunilor pînă la porii de gel. În concordanță cu cercetările recente [6.10] în fig. 6.19 *a*, *b* se reprezintă un model cu structura neregulată stratificată pentru gelurile de toberomoriți, respectiv a cristalitelor de tobermoriți „ca foi și fante" care permite să se evalueze tipurile de apă menționate. După acest model legăturile dintre particule sînt considerate drept contacte între două solide, iar pe parcursul formării structurii unele contacte se pot distanța generînd interstraturi (fig. 6.19 *b*).

Luînd în considerare pierderea apei de absorbție și adsorbție din structură se pot explica variația proprietăților legate de contracție, modulul de elasticitate, curgerea lentă, permeabilitate etc. În situațiile *a* și *b*, care corespund cu pierderea treptată a apei dintre straturile exterioare (de la 30% la 10%)



a



Desorbtia a,b,c,d
Adsorbtia d,e,f,g,
Saturat ⟶ g,a
Uscat ⟶ d

b

Fig. 6.19

se produc modificări neînsemnate ale proprietăților reologice ale pietrei de ciment cu sau fără cenușă. Pierderea apei pe intervalul de la *b* și la *c* implică o modificare esențială a straturilor cu repercursiuni esențiale asupra permeabilității, ascensiunii capilare, gelivității etc. și mai puțin evidente asupra deformațiilor elastico-vîscos-plastice și modulului de elasticitate. Pierderea completă a apei, cazul *d*, determină o diminuare considerabilă a modulului de elasticitate static și dinamic prin creșterea deformabilității structurale. La resorbția apei pînă la 50% apar unele fenomene reversibile ca, de exemplu, alungirile specifice (umflare) pentru umiditate relativă (*e*) și (*f*). Această resorbție nu produce schimbarea modulului de elasticitate ci se reflectă mai pregnant asupra creșterii umflării și a difuziei capilare. În situația în care resorbția se produce pînă la reversibilitate totală (100%) cazul *g* continuă într-un mod neînsemnat umflarea și se constată o mărire pronunțată a modulului de elasticitate. Modelul propus este important fiindcă stă la baza explicării variației modulului de elasticitate și a altor proprietăți cu reversibilitate inegală în dependență de presiunea și umiditatea relativă a mediului de conservare.

— *apa legată chimic*; în funcție de intensitatea legăturilor chimice se poate evapora la 200°C, picul respectiv pe curbele ATD reflectînd deshidratarea etringitului $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 31H_2O$. Picul situat la 350°C este atribuit componentului C_3AH_6 iar cel de la 550°C desoxilării $Ca(OH)_2$. Unele picuri pentru probele de ciment cu cenușă sînt în parte mascate de suprapunerea efectelor endoterme ca, de exemplu, picul de la 150°C pentru deshidratarea golurilor tobermoritice care maschează efectele endoterme ale hidroaluminaților hexagonali C_2AH_8, C_4AH_{13}. Prin prisma acestor considerente, la cimenturi, indiferent că sînt sau nu cu cenușă, apar exclusiv trei picuri marcante și anume cele legate de căderea apei din tobermoriți, a apei din $Ca(OH)_2$, forma oxidrilică (OH^-) și decarbonatarea $CaCO_3$. Interpretînd efectele adaosului de cenușă la cimenturi se remarcă faptul că nu se produc modificări importante calitative ci numai cantitative, în sensul că efectul endoterm caracteristic apei gelice este mai pregnant, iar cel pentru $Ca(OH)_2$ și $CaCO_3$ mai reduse, apărînd și un efect suplimentar exoterm legat de arderea substanțelor combustibile din cenușile insuficient arse.

6.5.2. Priza

Cu privire la priză se fac următoarele precizări: cunoașterea timpului de priză prezintă interes pentru utilizarea cimenturilor, la punerea în lucru a betoanelor, deși nu există o concordanță directă între priza cimentului în pastă și în betoane, datorită necesității creșterii raportului *A/C* la betoane determinată de prezența agregatelor.

Timpul de priză este influențat de mai mulți factori, dintre care un rol esențial îl are C_3A și faza vitroasă, temperatura, suprafața specifică, raportul *A/C* etc. Pentru obținerea de date comparabile, avînd în vedere multitudinea de factori de care depinde priza se determină în condiții standard. În practică se pot folosi metodele clasice (Vicat) sau alte procedee moderne axate pe principiul efectului electroconductivității [6.19] căldurii de hidratare etc.

Din punct de vedere al prizei, cimenturile se pot clasifica în cimenturi rapide, normale şi lente. În practică priza poate fi reglată după necesităţi prin utilizarea aditivilor acceleratori respectiv întîrzietori de priză.

Cimenturile cu adaos de cenuşă prezintă modificări variabile ale timpilor de priză în dependenţă de o multitudine de parametri legaţi de natura şi cantitatea de adaos, tipul cimenturilor, formarea incipientă a strucurii de rezistenţă prin vîscozitatea structurală etc.

6.5.3. Proprietăţile reologice

Pentru a pune în evidenţă influenţa cenuşii asupra caracteristicilor reologice în lucrarea [6.11] Popa a utilizat trei tipuri de cimenturi RIM, PZ 400, M 300.

Evaluarea caracteristicilor reologice a fost estimată prin măsurători de vîscozitate structurală, limita de curgere şi tendinţă de separare a apei pe paste cu şi fără cenuşă.

Evident, efectul modificărilor reologice asupra pastelor şi mortarelor de ciment a fost urmărit în corelaţie cu ameliorarea unor proprietăţi tehnice necesare calculului şi domeniilor de utilizare.

În prezent influenţa adaosurilor de cenuşă asupra reologiei pastelor de ciment şi mortarelor fine este de interes major, mai ales în contextul în care se preconizează utilizarea acestora ca lianţi pentru cimentarea sondelor, amestecuri de injectare la elementele postcomprimate etc.

Pentru elucidarea efectelor cenuşii asupra caracteristicilor reologice se pleacă de la teza că în sistemul ciment-cenuşă-apă apar forţe de atracţie-repulsie electrice preponderente în raport cu forţele fizico-mecanice de adeziune, capilare sau gravitaţionale.

Pulberile de cenuşă avînd o constantă dielectrică mai redusă prin conţinutul în SiO_2 se încarcă negativ, în timp ce cimentul se încarcă pozitiv şi atrage din soluţie cationii de Ca^{2+} pentru neutralizare, generînd formarea stratului dublu Hetlmaltz cu o compactitate ce scade exponenţial de la interior la exterior ajungînd la diverse grade de difuzie.

În ipoteza intervenţiei cu unele forţe (energie termală, electrică etc.) stratul dublu se poate deplasa modificînd în special concentraţia în stratul difuz care se rupe şi se deplasează în raport cu straturile mai compacte din interior, generînd o diferenţă de potenţial denumită şi potenţial electrocinetic.

Steopoe şi Popa [6.11] arată că în cazul sistemului ciment-cenuşă-apă problema se complică parţial prin faptul că ioni de Ca^{2+} eliberaţi prin hidroliza cimentului sînt reţinuţi prin chemosorbţie de particulele de cenuşă modificînd sarcina în pozitivă şi în consecinţă de la o structură iniţial compactă se ajunge prin respingere datorită coincidenţei sarcinilor la afînare (deflocular) şi implicit la mărimea mobilităţii şi lucrabilităţii pastei, respectiv mortarelor, şi deci la accelerarea hidratării.

În acest mod se explică şi cantităţile sporite de apă necesare la pastele de ciment şi cenuşă pentru conservarea consistenţei. Sistemul ciment-cenuşă-

apă, după un interval relativ scurt de structurare, are o comportare reologică generată de legea lui Bingham:

$$F = f + \eta \frac{dv}{dx} \tag{6.7}$$

în care F este forţa care acţionează asupra sistemului;

f — gradul de forfecare definit prin efortul tangenţial minim care anulează forţele de atracţie între particule gelice structurate transformînd lichidul binghamian în newtonianian;

η — coeficient de vîscozitate newtoniană.

$\frac{dv}{dx}$ — gradient de viteză;

În contextul discutat între lichidele structurate şi cele newtoniene apare o delimitare clară prin existenţa pragului de forfecare denumit limită de curgere.

Limita de curgere este determinată de rezultanta forţelor de atracţie-respingere din sistem. Prin variaţia forţelor de atracţie sau respingere se poate realiza deflocularea-fluidizarea şi în consecinţă ameliorarea caracteristicilor reologice.

În ipoteza unor forţe de respingere în esenţă de natură electrică lichidele binghamiene devin newtoniene fără o opoziţie mare la punerea în operă.

Evident că între cele două stări limită există stări intermediare cu un grad variabil de transformare a vîscozităţii structurale în newtoniană.

La forţe mari de respingere $\eta_s = 0$ şi sistemul se comportă tipic ca un lichid obişnuit. Forţele de atracţie la sistemele structurate sînt de tip Van der Waals şi în foarte mică măsură capilare, gravitaţionale şi forţe de semn contrar. Sarcinile electrice în sistemul ciment-cenuşă-apă pot proveni din structura fazelor solide, adsorbţia oxidrililor OH^- din apă, a electroliţilor etc. În sistemele structurate, potenţialul electrocinetic şi peliculele de apă conduc în ansamblu la formarea structurilor de coagulare-condensare.

La probele cu ciment, ca şi la cele cu adaos de cenuşă, în concordanţă cu evoluţia proceselor de hidratare-hidroliză, structurile de condensare-cristalizare evoluează înspre formarea reţelelor spaţiale caracterizate prin forţe puternice de care depind proprietăţile fizico-mecanice ale pietrei de ciment cu adaos de cenuşă.

Aceste teze rămîn valabile şi pentru mortarele şi betoanele din ciment cu adaos de cenuşă prin extrapolarea cu coeficienţi de corecţie ce intervin ca rezultat al prezenţei nisipului şi pietrişului.

Coeficienţii reologici la pastele de ciment cu cenuşă au fost evaluaţi prin măsurători de vîscozitate, limită de curgere şi capacitate de reţinere a apei.

În tabelul 6.4. se prezintă caracteristicile principale ale cimenturilor şi cenuşilor utilizate.

Studiile au fost efectuate pe paste de ciment fără şi cu 15% şi 30% adaos de cenuşă silico-aluminoasă păstrînd constant raportul apă/liant (0,4). Pentru

Tabelul 6.4

Felul cimentului	Densitatea kg/cm³	Suprafața specifică (Blaine)	Începutul prizei, h	Sfîrșitul prizei, h
RIM 200	2,84	4 239	$1^2/_4$	$4^3/_4$
PZ 400	2,89	3 965	$2^1/_4$	$8^2/_4$
M 300	2,74	3 602	$3^1/_4$	$6^3/_4$

evaluarea vîscozității structurale s-a utilizat vîscozimetrul Rheotest. Așa cum s-a menționat pragul de curgere de la vîscozitatea Bingham la cea Newtoniană reprezintă și limita de curgere a sistemului.

Limitele de curgere pentru cele trei cimenturi sînt date în tabelul 6.5.

Tabelul 6.5

Suspensie de ciment	Limita de curgere (dzN/cm²)	Vîscozitate
RIM 200	473,0	7 630
PZ 400	1 107,2	9 170
M 300	147,4	2 260

Se constată o fluctuație ridicată a acestui parametru de la cimentul RIM la cimentul cu 15% zgură (PZ) și mai redusă la cimentul M (30% zgură).

Efectul adaosului de zgură este similar cu al cenușii în sensul că acesta leagă ionii de Ca^{2+} eliberați la hidratarea-hidroliza cimentului. În această alternativă zgura se încarcă pozitiv similar particulelor de ciment ceea ce determină preponderența forțelor de repulsie care fluidifică sistemul micșorînd vîscozitatea și limita de curgere.

Cimenturile M și PZ nu respectă strict această lege, întrucît în cazul, cimentului M suprafața specifică a fost mult mai redusă, ceea ce anulează parțial aportul suplimentar al adaosului de zgură în raport cu cimentul PZ.

În cazul substituirii a 15% și 30% din cimentruri (RIM, PZ și M) cu cenușă nemăcinată sau măcinată concomitent cu cimentrurile respective situația se complică și problema eficienței adaosului de cenușă atît pe plan teoretic, științific cît și practic trebuie elucidată, întrucît în prezent în Normativul 189/80 la betoanele cu cenușă se preconizează utilizarea și a cimenturilor PZ și M.

În cercetările [6.11] s-a utilizat cenușă de la CTE Doicești nemăcinată și măcinată cu suprafețe specifice — prima de 3 800 cm²/g și a doua de 4 200 cm²/g.

Se constată că substituirea cimentului cu cenușă nemăcinată atît vîscozitatea cît și limita de curgere la cimentul RIM (fig. 6.20) scade proporțional cu cantitatea de adaos.

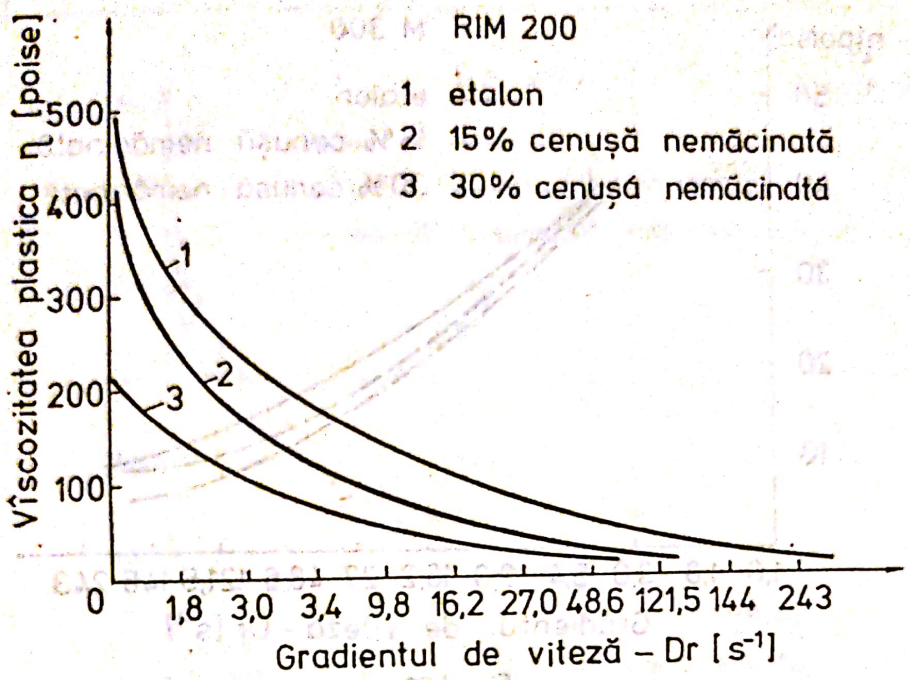


Fig. 6.20

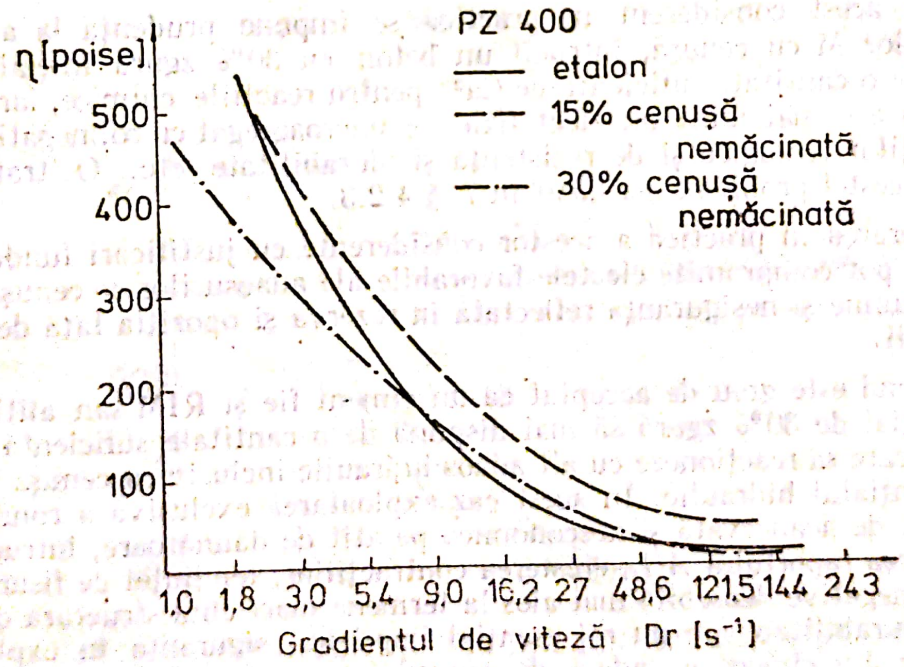


Fig. 6.21

Această concluzie se extrapolează și pentru cimenturile PZ și M (fig. 6.21 și 6.22). La cimentul M influența este mai redusă datorită cantității mari de zgură pe care o are inclusă în compoziție care atenuează considerabil efectul cenușii. Ionii de Ca^{2+} din sistem interacționează cu efecte pozitive electrocinetic și chimic inițial cu zgura și apoi numai cei rămași disponibili interacționează cu cenușa.

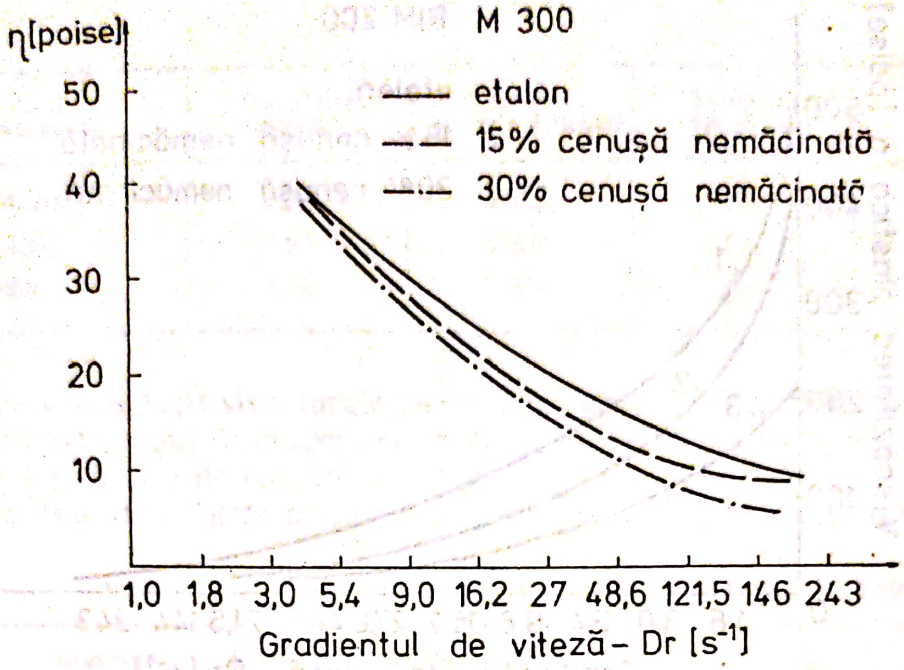


Fig. 6.22

Din acest considerent în practică se impune prudenţă la aditivarea cimenturilor M cu cenuşă, întrucît un beton cu 30% zgură iniţială numai dispune de o cantitate suficientă de Ca^{2+} pentru reacţiile chimice, iar adaosul de cenuşă are mai mult un efect fizic de microagregat cu rol negativ asupra proprietăţilor reologice şi de rezistenţă şi durabilitate etc. O tratare mai amplă a acestei probleme s-a făcut în 7. § 4.2.3.

Ignorarea în practică a acestor considerente cu justificări fundamental-ştiinţifice pot compromite efectele favorabile ale adaosurilor de cenuşă, creînd o incertitudine şi nesiguranţă reflectată în rezerva şi opoziţia faţă de utilizarea cenuşii.

În fond este greu de acceptat ca un ciment fie şi RIM sau alitic cu un adaos iniţial de 30% zgură să mai dispună de o cantitate suficientă de ioni de calciu care să reacţioneze cu alt adaos hidraulic inclusiv cu cenuşă valorificînd potenţialul hidraulic. În acest caz exploatarea exclusivă a rolului fizic este pe cît de neadecvată şi neeconomică pe atît de dăunătoare, întrucît duce la majorarea raportului A/L, creşterea contracţiilor, tendinţei de fisurare etc. cu efecte negative deosebite mai ales la termene mari cînd structura de rezistenţă şi durabilitate are un rol esenţial implicînd siguranţa în exploatarea betoanelor din ciment cu adaos de cenuşă.

Efectele cenuşii nemăcinate prin formele specifice şi sticloase sînt diferite de cele ale cenuşilor măcinate, în special asupra proprietăţilor reologice şi activităţii în hidraulice primele etape.

Cenuşa măcinată determină aşa cum era de aşteptat prin distrugerea formelor sferice şi a suprafeţei sticloase o creştere substanţială a vîscozităţii implicit a limitei de curgere în raport cu cea nemăcinată.

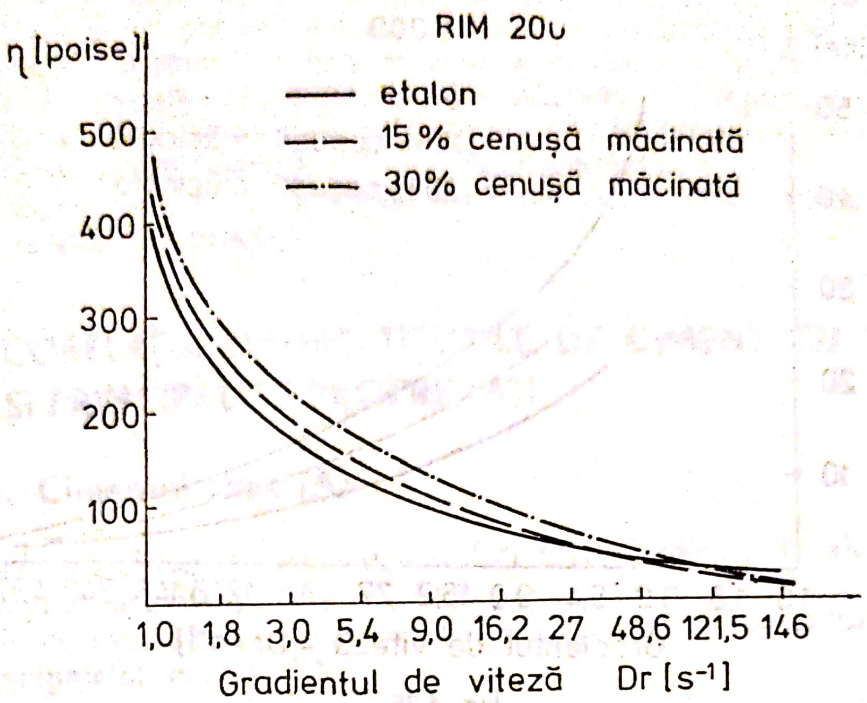


Fig. 6.23

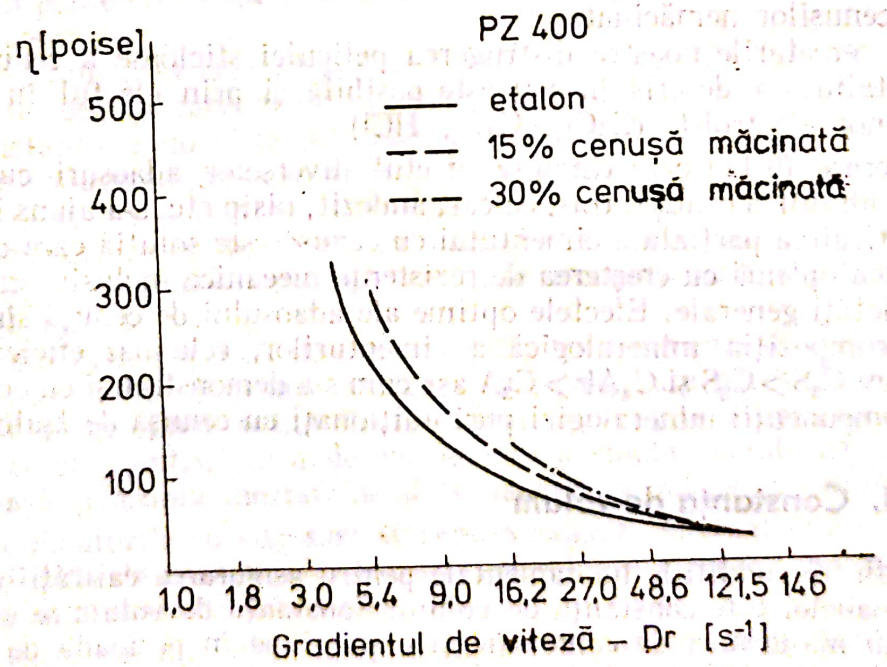


Fig. 6.24

Evident că şi în această alternativă în comparaţie cu cimentul RIM (fig. 6.23) efectul adaosului de cenuşă este mai puţin pregnant şi sesizabil la cimenturile aditivate în prealabil cu zgură (PZ şi M) (fig. 6.24 şi fig. 6.25). După opinia noastră o anumită impulsionare a reacţiilor dintre cenuşă şi ciment în primă fază prin distrugerea peliculei sticloase la măcinare nu

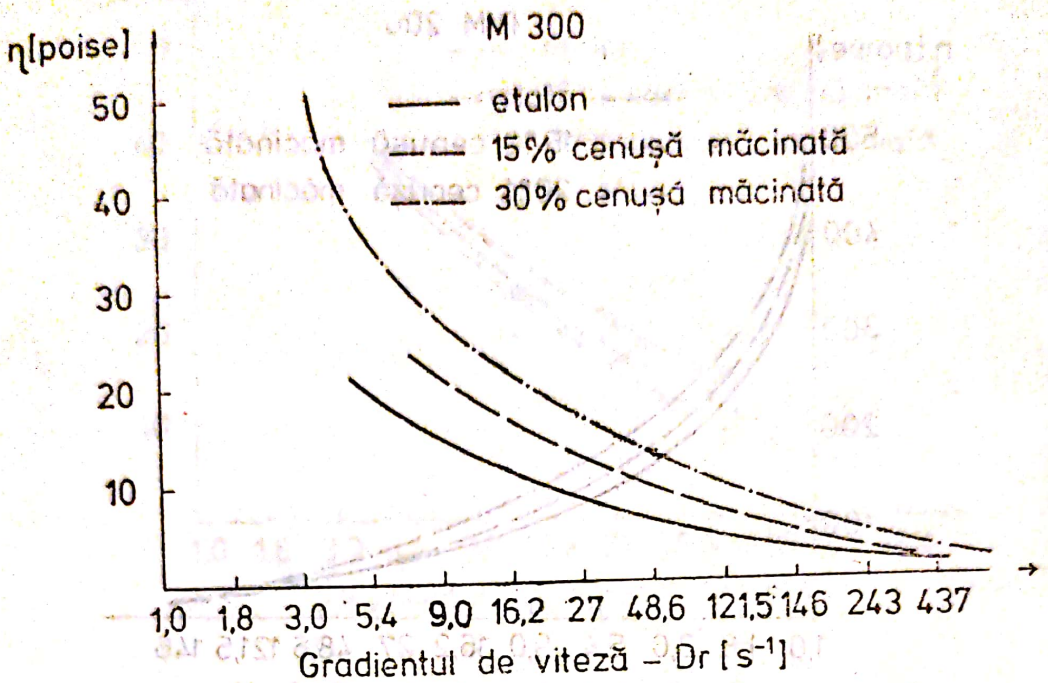


Fig. 6.25

justifică consumurile energetice ridicate, motiv pentru care subscriem la utilizarea cenuşilor nemăcinate.

După cercetările noastre distrugerea peliculei sticloase a cenuşilor, aşa cum în detaliu s-a descris în § 9 este posibilă şi prin efectul în cantităţi reduse a unor electroliţi ($CaCl_2$, CaF_2, HCl).

În lucrare [6.11] cercetîndu-se efectul diverselor adaosuri cu sau fără activitate hidraulică cenuşă, tras, calcar, andezit, nisip etc. s-a ajuns la concluzia că substituirea parţială a cimentului cu cenuşă este soluţia care determină lucrabilitatea optimă cu creşterea de rezistenţe mecanice inclusiv ameliorarea unor proprietăţi generale. Efectele optime ale adaosului de cenuşă sînt dependente de compoziţia mineralogică a cimenturilor, cele mai eficiente fiind acelea la care $C_3S > C_2S$ şi $C_4AF > C_3A$ aşa cum s-a demonstrat şi cu ocazia studiilor pe componenţii mineralogici puri adiţionaţi cu cenuşă de Işalniţa (§ 3).

6.5.4. Constanţa de volum

Una dintre condiţiile fundamentale pentru asigurarea calităţii cimenturilor şi betoanelor este constanţa de volum. Constanţa de volum se evaluează de fapt prin măsurători de contracţie şi expansiune în perioada de priză şi întărire a cimenturilor. Constanţa de volum este generată, în majoritatea cazurilor, de depăşirea limitelor admisibile pentru CaO, MgO liberi şi dozării incorecte a gipsului la măcinare. CaO şi MgO se hidratează cu mărire de volum, iar $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ în cantităţi mari se depune în porii matricei de ciment generînd tensiuni interne şi microfisuri.

În prezent, se fac cercetări [6.12] pentru dirijarea şi controlarea expansiunii în scopul obţinerii cimenturilor „expansive" pentru diverse destinaţii.

La cimenturile cu adaos de cenuşă constanţa de volum este asigurată prin reacţiile iniţiale şi pe parcurs a CaO şi MgO cu componenţi SiO_2, Al_2O_3 şi Fe_2O_3 din cenuşă. În prezent este posibil să se utilizeze pe şantiere cimenturi cu constanţă de volum care pînă nu demult erau inacceptabile calitativ, recurgîndu-se la adaos de cenuşă prin care se evită procesele de umflare în special al stingerii ulterioare a CaO şi MgO supraarşi.

Acest aspect nou al avantajelor utilizării cimenturilor cu cenuşa este deosebit de eficient în practică.

6.6. CORELAŢIA DINTRE TIPURILE DE CIMENT CU CENUŞĂ ŞI PRINCIPALELE PROPRIETĂŢI

6.6.1. Cimentul alitic (A)

Conform clasificării mineralogice (fig. 6.17) cimenturile alitice se caracterizează prin inegalităţile C_3S, C_2S şi C_4AF, C_3A.

În cele ce urmează se va studia în detaliu efectul adaosului de cenuşă asupra principalelor caracteristici.

Apa pentru pasta de consistenţă normală. La cimenturile alitice apa pentru pasta de consistenţă normală atinge la 25% în cazul unui adaos de 15% de cenuşă şi poate creşte de la 30% pînă la 37% la un conţinut de 30% respectiv 50% cenuşă.

Discontinuitatea acestui parametru este determinată de variaţia mare a adaosului de cenuşă care modifică substanţial cantitatea de apă pentru păstrarea constantă a consistenţei, respectiv lucrabilităţii.

La introducerea unei cantităţi de 15% cenuşă la măcinarea concomitentă cu clicherul se poate distinge forma sferică şi aspectul sticlos al cenuşii care dispar pe măsură ce creşte durata de măcinare. În consecinţă, prin distrugerea formelor sferice şi a aspectului sticlos creşte necesarul de apă pentru pastă de consistenţă normală.

La cantităţi mai mari de cenuşă pentru un timp egal de măcinare rămîn cantităţi superioare de cenuşă sferică şi sticloasă care necesită un timp mai îndelungat de măcinare avînd efecte şi mai pronunţate asupra sporirii cantităţilor necesare pentru pastă de consistenţă normală. Aceste considerente se extrapolează şi asupra mortarelor şi betoanelor cu adaos de cenuşă.

La cimenturile cu adaosuri de cenuşă calcică, diferenţele nu sînt atît de pregnante datorită caracterului lor mai cristalin şi a formei neregulate rezultate încă din procesul tehnologic.

Cimentul alitic, fiind caracterizat printr-un conţinut normal în C_3A care măreşte cantitatea de apă şi scăzut în C_2S care diminuează, efectul lor este compensatoriu fapt ce se reflectă prin conţinut moderat de apă în acest scop.

Reacţiile chimice de hidratare-hidroliză şi procesele fizice de întărire pentru cimenturile alitice cu adaosuri mai mari de 30% cenuşă se produc cu viteze reduse în perioada de priză, manifestînd o tendinţă de separare a unei cantităţi reduse de apă la suprafaţă. Şi în aceste circumstanţe coeziunea sis-

temului ciment-apă-cenușă este strîns corelată de cantitatea de cenușă. Astfel la cantități mari de cenușă, coeziunea scade concomitent cu tendința de segregare datorită fenomenelor analizate în detaliu în 7. § 2.

Tendința de segregare are un rol negativ la betoane, determinînd un grad ridicat de eterogenitate ce imprimă o variabilitate ridicată a caracteristicilor de rezistență, deformabilitate, durabilitate etc. Pentru reducerea tendinței de segregare se impune găsirea unor mijloace adecvate pentru diminuarea la minimum necesar a raportului *A/C* și în concordanță cu mijloacele de compactare se asigură densitățile maxime. În fond raportul optim *A/C* este un compromis într-o bună lucrabilitate și proprietățile corespunzătoare ulterioare.

Priza. Pentru cimenturile alitice fără adaosuri, priza are valori normale caracterizate printr-un început la minimum 1 oră și sfîrșitul la 5 ore. Adaosul de cenușă în cantități pînă la 15% nu modifică esențial priza. În cantități mai mari de 30% cenușa acționează ca întîrzietor de priză prin efectul de diminuare a vitezei de hidratare a componenților C_3A și C_3S.

La depășirea cantității de adaos de 50%, cimenturile își pot modifica esențial priza, trecînd în categoria celor cu priză lentă (început 5—6 și sfîrșit de circa 10 ore).

Constanța de volum. La clinchere alitice, dat fiind cantitatea mare de $CaCO_3$ din materia primă, în cazul unor arderi defectuase se pot obține cimenturi cu o cantitate de CaO liber peste 3%, determinînd o inconstanță de volum prin expansiune. Aceste cimenturi comportă unele riscuri în folosire, atît pentru prefabricate din beton tratate termic, cît și pentru betoane monolite (tendință de fisurare, diminuarea rezistențelor mecanice etc.).

Prin adăugarea de cenușă în proporții de 20—30% se poate combate efectul expansiunii. Acțiunea favorabilă a cenușii constă în conjugarea cineticii de reacție lentă a cimenturilor cu cenușă concomitentă cu cinetica stingerii, CaO supraar de asemenea lente, creîndu-se premisele unei interacții continue pe perioade îndelungate de timp între SiO_2 din cenușă și $Ca(OH)_2$ provenit atît prin stingere cît și prin reacțiile de hidratare-hidroliză ale cimentului.

Cimenturile alitice, avînd un conținut ridicat de C_3S, favorizează adiția de cenușă; cantitatea optimă situîndu-se între 20 și 35%. La cantități pînă la 15% adaos, efectele cenușii sînt insignifiante iar la depășirea cantității de 35% efectele devin negative, fapt ce se reflectă în special asupra rezistenelor la compresiune (fig. 6.5).

Constanța de volum (metoda Le Chatelier) la o cantitate optimă de cenușă se reduce de la 6 mm la 2 mm.

6.6.2. Cimenturi feroportland normale (FPN)

Aceste cimenturi se caracterizează printr-un conținut ridicat în C_4AF și redus în C_3A, normal în C_3S și C_2S, de unde provine și o comportare diferită față de cimenturile alitice atît pe paste pure, cît și pe paste cu adaos de cenușă.

Apa de consistență normală este mai redusă datorită conținutului relativ scăzut în C_3A și fază vitroasă.

La adaosuri pînă la 15% cenușă, apa de consistență normală crește insignifiant pentru ca la depășirea cantității de 30% cenușă să atingă valori de 35%. Cimenturile FPN în general se caracterizează printr-o priză normală, cu excepția acelora la care adaosul de cenușă este mai mare de 30%. Pentru aceste cimenturi se constată o întîrziere considerabilă a prizei din cauza efectelor lente generate de cenușă asupra hidratării și formării structurii gelice incipiente.

Constanța de volum la aceste cimenturi este corespunzătoare datorită conținutului redus în C_3A și implicit utilizări unei cantități diminuate de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ pentru reglarea prizei.

Datorită conținutului mediu în C_3S și ridicat în C_4AF, care asigură o cantitate acceptabilă de $Ca(OH)_2$, acest ciment are o bună comportare la adaosuri medii de cenușă (25%).

6.6.3. Cimenturi portland normale

Aceste cimenturi posedă un conținut mediu în C_3A și C_4AF precum și în C_3S și C_2S avînd specifică o comportare intermediară între cimenturile alitice și belitice. Cantitatea maximă de adaos de cenușă pentru acest ciment se situează între 20 și 25%. La un conținut mai mare de 30% se transformă într-un ciment cu priză lentă și cu viteze scăzute de întărire și rezistențe mecanice medii determinate de efectul porilor capilari rezultați de cantitățile de cenușă suplimentară cu rol preponderent de microagregat.

6.6.4. Cimenturi belitice normale

Comportarea lor este specială, dat fiind conținutul scăzut în C_3S și ridicat în C_2S. Cimenturile belitice pot adiționa 10—15% adaos de cenușă cu ameliorarea proprietăților fizico-mecanice. La depășirea acestei limite datorită cantităților reduse de $Ca(OH)_2$ eliberate la hidroliza-hidratare rămîne o cantitate ridicată de cenușă care nu participă la efectul hidraulic și prin rolul de microagregat se înrăutățesc și proprietățile tehnice proporțional cu procentul de adaos.

De altfel, aceste concluzii au fost confirmate și pe baza studiilor componenților mineralogici puri.

În ceea ce privește efectele adaosului de cenușă calcică este foarte dificil de anticipat și concluzionat, dată fiind comportarea contradictorie a sistemului ciment-cenușă calcică-apă cauzată de mai mulți parametri prin care un rol esențial îl au cantitățile de var supraars, variația conținutului în CaO total etc.

În situația în care există mari cantități de CaO supraars, efectele de activare sau de autopriză din perioada inițială sînt anihilate de hidratarea lentă a acestui compus, care se face cu exponsiune determinînd o inconstanță de volum.

Totodată trebuie avut în vedere și faptul că aceste cenuși fiind caracterizate printr-un conținut scăzut în SiO_2 și în fază vitroasă prezintă implicații negative și asupra legării CaO în CSH și CAH cu diminuarea rezistențelor mecanice și a durabilității.

Pentru țara noastră aceste cenuși nu prezintă importanță în ipoteza că la CTE se ard exclusiv cărbuni românești care furnizează cenuși silicoaluminoase sau aluminosilicioase. Ele însă nu pot fi omise de la o cercetare teoretică și practică avînd în vedere existența acestor tipuri de cenuși în S.U.A., Anglia, Franța, Polonia, precum și importurile de cărbuni pentru unele state, inclusiv România, care la arderea în CTE furnizează cenuși calcice.

6.7. CĂLDURA DE HIDRATARE

Căldura de hidratare interesează în mod deosebit în două situații și anume:

— la betonările în timp de iarnă, cînd exotermia cimentului favorizează conservarea căldurii și continuarea reacțiilor de hidratare-hidroliză și întărirea cimenturilor;

— la betonările în construcții masive, cînd cimenturile cu căldură mare de hidratare generează tensiuni interne, urmate de fisurări și afectarea structurii de rezistență.

Exotermia betonului este rezultatul proceselor de hidratare și hidroliză a cimentului, depinzînd esențial de compoziția mineralogică a cimenturilor (fig. 6.26).

Se sesizează că cea mai mare căldură de hidratare o degajă C_3A și C_3S. Alitul prezintă o căldură de hidratare ridicată în primele 7 zile, după care creșterile sînt relativ reduse: C_4AF se caracterizează printr-o curbă parabolică de evoluție a căldurii de hidratare, iar C_2S degajă o cantitate redusă cu tendințe de amortizare în timp.

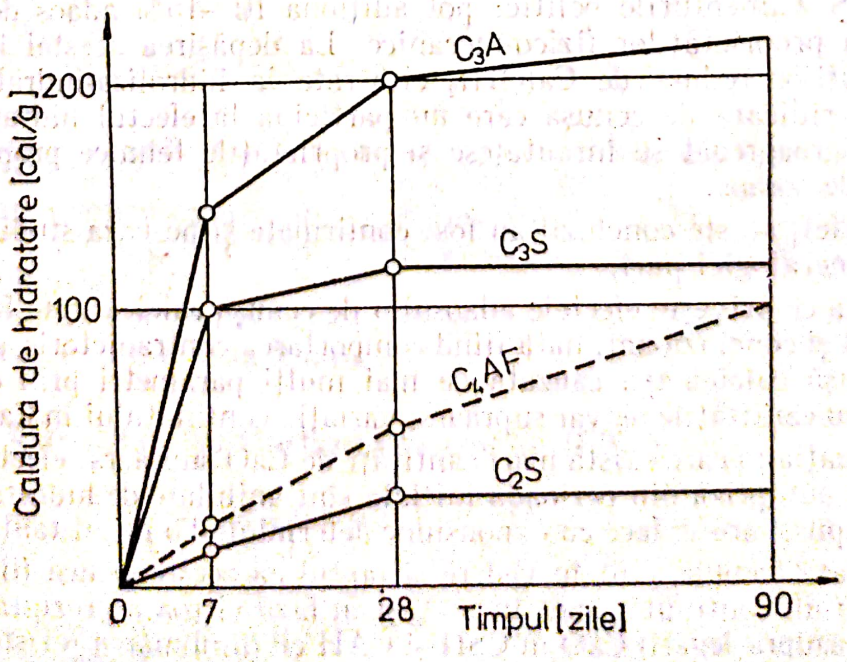


Fig. 6.26

Pentru scopurile practice, prezintă interes stabilirea curbelor exoterme pe parcursul întăririi cimenturilor pentru a putea interveni în direcția modificării ca evoluție în timp în concordanță cu condițiile impuse de construcția respectivă.

În cazul în care cimentul degajă o cantitate ridicată de căldură ce nu poate fi distribuită uniform în masa betonului, pentru a se evita gradienții superiori de temperatură care generează tendințe de fisurare, se impune utilizarea cimenturilor feroportland normale (FPN) caracterizate prin $C_2S > C_3S$ și $> C_4AF > C_3A$.

Problema prezintă importanța majoră și nu poate fi ignorată în special la cimenturile utilizate pentru betonări masive (baraje, fundații etc.).

În ipoteza că cimenturile cu căldură mare de hidratare au posibilitatea eliberării exoterme în interior (prefabricatele de dimensiuni reduse), pericolul generat de acest parametru se reduce considerabil.

La cimenturile cu exotermie redusă se pune problema diminuării conținutului în C_3A în favoarea creșterii cantității în C_4AF. Această măsură are un dublu efect pozitiv: reducerea cuantumului de căldură degajată și extinderea exotermiei pe o durată mai lungă, generînd o distribuție omogenă în masa cimentului sau betonului.

Cimenturile alitice au o căldură de hidratare medie și prin adăugarea de 15% cenușă exotermia scade relativ puțin. O influență demnă de semnalat o prezintă situațiile cînd în aceste cimenturi se introduc cantități de 25—30% cenușă și care afectează considerabil căldura de hidratare fără a diminua caracteristicile de rezistență.

La cimenturile cu 50% adaos de cenușă căldura de hidratare este inferioară, însă atrage după sine efecte negative ca, de exemplu, scăderea rezistențelor mecanice, întărirea lentă, rezistența la gelivitate scăzută, permeabilitate, absorbție de apă ridicată etc.

Cimenturile aluminat-feritice normale (FPN) degajă o căldură de hidratare redusă care se extinde pe o durată îndelungată de întărire. Aceste cimenturi nu necesită un adaos de cenușă pentru diminuarea căldurii de hidratare, folosirea cenușii la aceste cimenturi se face cu scopul ameliorării altor proprietăți, cum ar fi: micșorarea contracțiilor, rezistențe mari la termene îndelungate, economie de clincher etc. În practică efectele globale optime la cimenturile P se obțin prin utilizarea unei cantități de 20% cenușă avînd în vedere conținutul mediu în C_3S. Pentru cimenturile portland normale, caracterizate printr-un conținut mai ridicat de C_3A față de cele precedente, se impune limitarea exotermiei prin utilizarea unui conținut mai ridicat în cenușă.

Diferența în compoziție mineralogică a acestor cimenturi față de cele aluminat-feritice normale, constînd exclusiv în creșterea conținutului în C_3A, cantitatea optimă de cenușă se situează la circa 20%. Procentul optim de adaos de cenușă la cimenturi indiferent de tip este determinat de cantitatea de C_3S, care pentru cimenturile analizate variază în limite normale între 15 și 30%.

La cimenturile feroportland belitice (FPB), recomandate pentru lucrările masive, adaosul de cenușă este limitat datorită conținutului scăzut în C_3S și unor implicații defavorabile asupra vitezelor de întărire și rezistențelor finale.

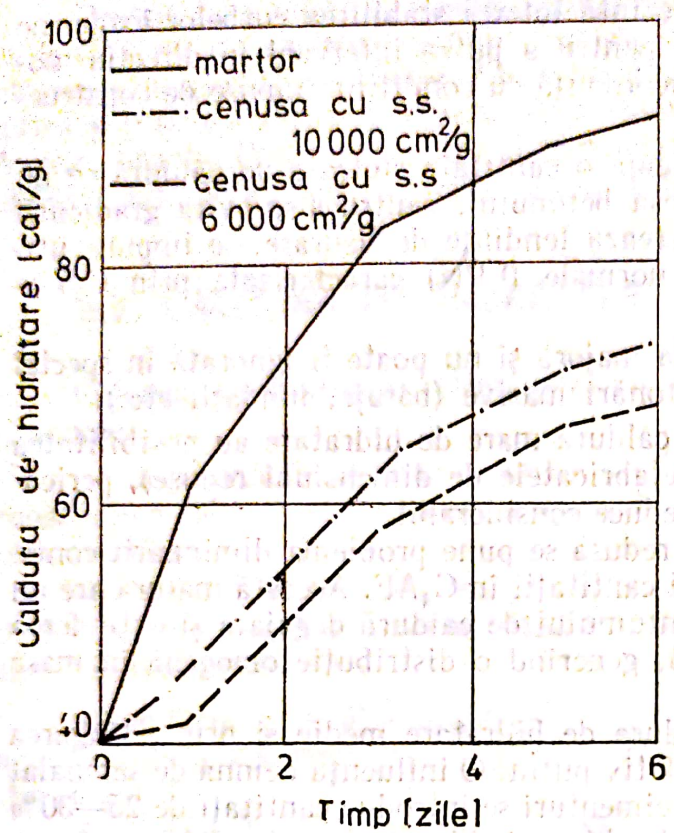


Fig. 6.27

Cantitatea maximă de cenușă pentru aceste cimenturi este în jur de 10%, putînd fi majorată în cazul betoanelor la 15%, în situația cînd se impune și exploatarea aportului de microagregat al cenușii.

Influența adaosului de cenușă asupra căldurii de hidratare, în funcție de procent și suprafața specifică [6.13], sînt date în fig. 6.27.

Se observă că atît conținutul de cenușă cît și suprafața specifică influențează căldura de hidratare fapt de care trebuie să se țină seama în practică.

6.8. REZISTENȚE MECANICE

Primele cercetări în țara noastră privind efectul adaosului de cenușă asupra proprietăților cimenturilor au fost inițiate în perioada 1955—1957 de către Steopoe la I.P.C.M.C. (6.14). Obiectivele cercetărilor se axau pe stabilirea unor proprietăți ale cimenturilor și în primul rînd al rezistențelor, în scopul substituirii de ciment, respectiv a modificării unor caracteristici compatibile cu domeniile de utilizare.

Au fost studiate cimenturi cu adaosuri de cenușă de la CTE Doicești și Paroșeni, proprietățile fiind determinate în condiții standard. Rezultatele sînt prezentate în tabelele 6.6 *a*, *b*, de unde se observă următoarele:

— apa de consistență normală crește cu adaosul de cenușă din motivele explicate în 5.1, iar timpii de priză se măresc, de asemenea, datorită conținutului sporit de apă și a proceselor mai lente de hidratare-hidroliză cu implicații asupra vîscozității structurale. Rezistențele mecanice cresc mai puțin în perioada 1—3 zile și mai mult în perioada 3—28 zile.

Diferențele sînt mai mari pe măsură creșterii cantităților de cenușă. Pentru cimentul cu 30% adaos de cenușă creșterile sînt de circa 37%, la cel cu 50% cenușă de 50% și la cel cu 70% cenușă de 55%. Vitezele de întărire scad cu creșterea adaosului de cenușă afectînd implicit și rezistențele mecanice ale cimentului. Pentru cimentul cu 30% cenușă rezistența efectivă este de 440 daN/cm² (marcă 400), pentru cel cu 50% rezistența este de 380 daN/cm² (marca 350) și pentru cel cu 70% rezistența este de 280 daN/cm² (marca 250).

Tabelul 6.6 a

Compoziţie		Rezistenţa pe mortare standard, daN/cm²			
		R_c		R_t	
Clincher	Cenuşă Doiceşti	7 zile	28 zile	7 zile	28 zile
100	0	360	490	33	42
70	30	346	440	28	37
50	50	274	382	24	37
30	70	208	280	24	34

Tabelul 6.6 b

Liant	Adaos de cenuşă de la Paroşei %	Apă consistenţă normală	R_t		R_c	
			7 zile	28 zile	7 zile	28 zile
P_1	15	28	26,3	30,6	326	448
P_2	30	31	23,2	28,5	310	420
P_3	50	34	18,0	26,4	201	320

Se constată că şi în acest caz R_{tt} şi R_t scad mai puţin decît R_c. În ceea ce priveşte cimenturile la care s-a substituit liantul în cantităţi variabile 15—50% se constată că pentru un adaos de 15% de cenuşă de Paroşeni (tabelul 6.6 *b*), se obţine R_c de 448 daN/cm² la 28 zile, ca apoi, cu creşterea de adaos, rezistenţele să scadă la 420 daN/cm², respectiv 320 daN/cm² pentru 30% respestiv 50% clincher substituit cu cenuşă. În general rezultă că cimenturile cu 15—30% cenuşă ating marca 400 iar cel cu 50% este de marcă 300.

Studiile au scos în evidenţă o activitate bună a cenuşii de Doiceşti justificată în raport cu cenuşa de Işalniţa, prin cantităţile mai ridicate de SiO_2 şi Al_2O_3 activi, fapt ce a condus şi la amplasarea fabricii de b.c.a. cu cenuşă pe lîngă această C.T.E. Cercetările pe cenuşă de la CTE Ovidiu nu au dat rezultate corespunzătoare datorită conţinutului mare în cărbune nears. Pentru a stabili dependenţa dintre compoziţia mineralogică a cimenturilor cu 20% adaos cenuşă s-au făcut încercări pe mortare standard privind rezistenţele de compresiune utilizîndu-se cimenturile A, FPA, P şi B, (fig. 6.28). Rezultă că cea mai mare activitate o are cimentul alitic, iar cea mai redusă cimentul belitic. Între cimenturile FPA şi P nu există o diferenţă esenţială la 28 zile, întrucît efectul hidraulic al cenuşii se resimte mai tîrziu implicînd o discrepanţă între comportarea cimenturilor. Cimenturile belitice avînd un conţinut scăzut în C_3S prezintă rezistenţe scăzute atît la vîrste iniţiale cît şi în final.

La acest ciment se constată o tendinţă de scădere a rezistenţelor între 28 şi 56 zile determinată de cantitatea de cenuşă rămasă nelegată şi care înrăutăţeşte porozitatea cu implicaţia negativă asupra rezistenţelor mecanice prin efectul de microagregat.

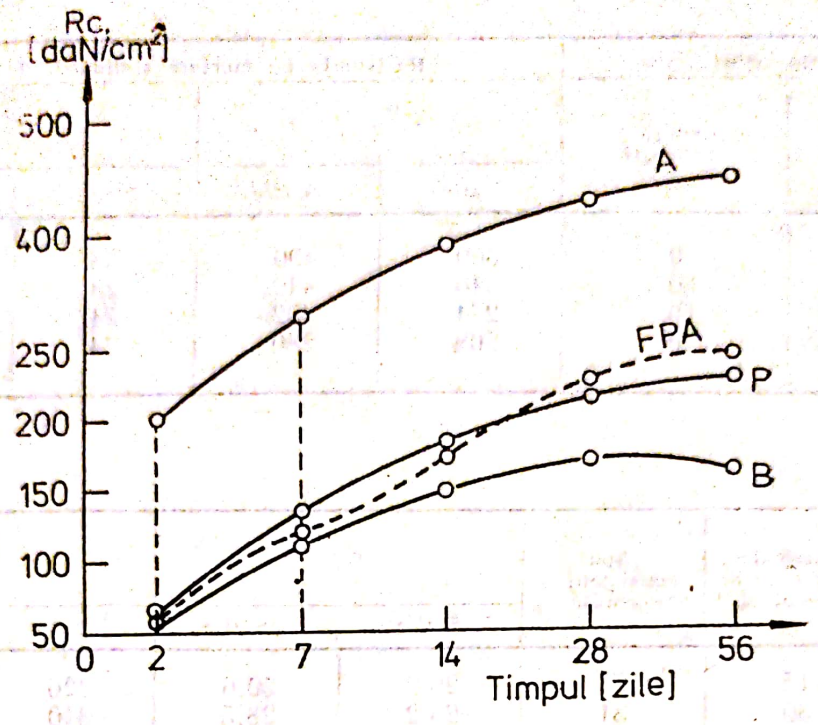


Fig. 6.28

Pe cele 4 tipuri de cimenturi s-au studiat pe mortare plastice standard, efectul adaosului de cenușă în proporție de la 0—50% variind cantitate de apă pentru a păstra aceeași consistență. Încercările efectuate pînă la 180 zile permit să se formuleze următoarele observații dependente de tipul cimenturilor.

Cimentul A, avînd un conținut ridicat în C_3S, posedă o viteză mare de hidratare, fapt ce-i conferă și rezistențe superioare pînă la 180 zile. La cimenturile cu 50% adaos nu se remarcă o diferențiere pregnantă nici în alura curbelor și nici la plafonul de rezistență. Aceste cimenturi prin conținutul ridicat în $Ca(OH)_2$ poseeă o capacitate mare de activare a cenușii reflectată prin rezistențele superioare obținute după 28 zile, chiar și pentru o cantitate de cenușă de 30%. La cele cu adaos de 50% cenușă rezistențele scad pînă la 28 zile, de la 500 la 350 daN/cm² ceea ce reprezintă circa 30% pentru ca la 180 zile să se diminueze relativ mai puțin, de la 600—510 (15%). Cu toate că cimenturile alitice sînt folosite în special ca liant cu rezistențe inițiale mari pentru decofrări și punerea în exploatare timpurii a construcțiilor și deci în general nu se introduc adaosuri hidraulice decît maximum 5%, părerea noastră este că pentru practică, în unele domenii, este mai eficient sub raport tehnico-economic obținerea de clinchere de ciment alitic la care se adaogă la măcinare cantități sporite de cenușă. Procentul optim în cazurile cercetate de noi este de 30—35% fără diminuarea rezistențelor la 60—90 zile. În cazul unui adaos de 50% se poate conta totuși pe rezistențe suficient de mari la 90 zile. La lucrările cu termene lungi de execuție sau dare în exploatare ar putea fi utilizate aceste cimenturi ținînd seama și de ameliorarea celorlalte caracteristici: contracție, rezistență la coroziune, impermeabilitate, căldură de hidratare redusă etc.

În ceea ce priveşte folosirea cenuşilor sulfocalcice şi calcice, după cum a rezultat şi din cercetările noastre pe cenuşi aduse atît din Polonia, sintetizate în laboratorul nostru cît şi din cele ale lui Funnel [6.15], cimenturile cu adaosuri de cenuşi sulfocalcice nu sînt recomandabile, avînd în vedere expansiunea sulfatică şi calcică.

Funmel a obţinut rezultate relativ bune cu cenuşile calcice din SUA. Activitatea hidraulică a acestor cenuşi este totuşi mai redusă decît a celor silico-aluminoase chiar pentru probe încercate la 24 zile (tabelul 6.7). Aceste rezultate ne permit să afirmăm că este eronată părerea că cenuşile calcice sau sulfocalcice ar fi mai active decît cele silico-aluminoase, pe considerentul conţinutului ridicat în CaO care ar îndeplini şi un rol de autocatalizator. În acest context nu trebuie neglijat faptul că în procesul de ardere al cărbunilor în particule fine, la 1 300°—1 400°C, rezultă cenuşi calcice cu proprietăţi eterogene care pot forma compuşi mineralogici de parageneză activă ca ghehlenitul, melilite etc. În acest caz cenuşile pot fi active cu proprietăţi de autopriză. Dacă există condiţii favorabile prin conţinutul mare în $CaCO_3$ şi temperaturi ridicate de ardere, se poate ajunge parţial la supraarderea varului în proporţii variabile (5—10%) care reacţionează ulterior cu apa, afectînd negativ structura de rezistenţă prin expansiunea calcică (inconstanţa de volum). Pe această temă se explică scăderile de rezistenţe de la 3 la 28 zile pentru cimenturile alitice cu adaos de cenuşă sulfocalcică. Unii autori care au ajuns la părerea unei activităţi sporite a cenuşilor calcice au extrapolat rezultatele obţinute la stabilizarea pămînturilor cu amestec de cenuşă şi var şi asupra comportării cenuşii ca adaos la cimenturi, respectiv betoane.

Tabelul 6.7

Ciment	Tipuri de cenuşi de la CTE S.U.A., adaos 15%	Rezistenţa R_c, daN/cm², după... zile			
		1	3	7	28
Alitic	fără cenuşă	59	140	263	322
	Silico-aluminoasă (identică R.S.R.)	91	203	266	350
	Silico-aluminoasă (identică R.S.R.)	77	182	238	350
	Calcică 25% CaO	77	196	266	362
	Calcică	38	126	210	287
Portland	fără cenuşă	47	148	230	328
	Sulfocalcică	66	161	196	224
	Calcică 25% CaO	49	165	217	238
	Calcică	39	126	210	292
	Silico aluminoasă (identică R.S.R.)	42	108	175	298

O similitudine între cele două sisteme cu specific diferit de întărire este fără temei ştiinţific, ducînd în eroare pe specialistul mai puţin avizat. În rezumat din datele prezentate, rezultă următoarele:

— pentru cimenturile alitice cel mai bine se comportă adaosul de cenuşă silico-aluminos, constatare normală dacă se ţine seama de cantitatea ridicată în $Ca(OH)_2$ eliberată la hidratare şi de conţinutul mare în SiO_2 şi Al_2O_3 al acestor cenuşi;

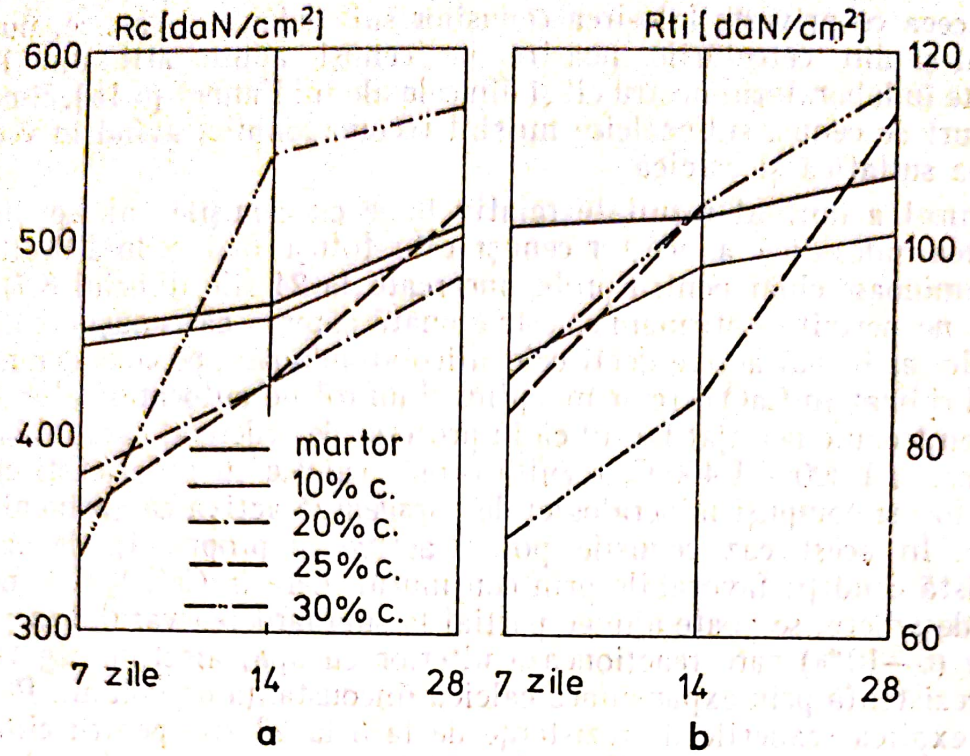


Fig. 6.29

— cenușile calcice dau rezistențe mai scăzute datorită atît conținutului diminuat în SiO_2 care nu poate lega $Ca(OH)_2$ din ciment cît și efectelor negative generate de prezența varului supraars;

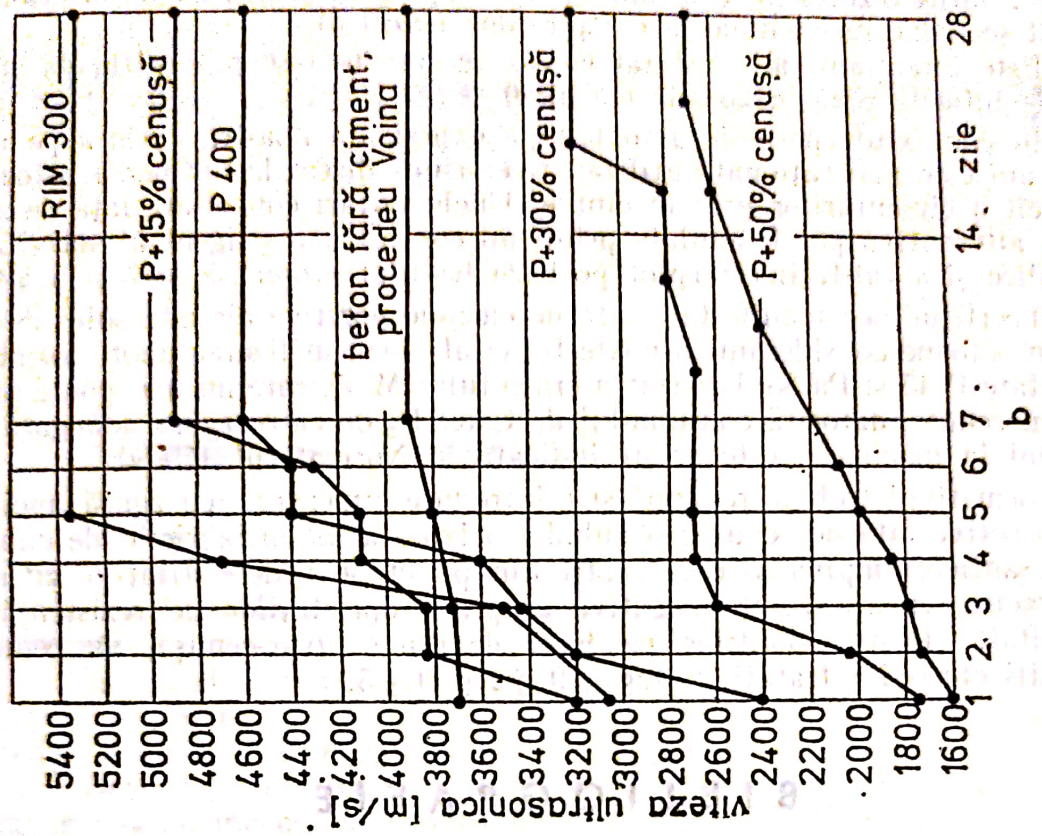
— pentru cimenturile portland normale adaosul de cenușă calcică, de asemenea, dă rezultate slabe din motivele expuse mai sus;

— pentru aceste cimenturi ca și pentru precedentele, cele mai bune rezultate se obțin cu cenușile silico-aluminoase.

În concluzie utilizarea cenușilor calcice și sulfocalcice în cimenturi și betoane este foarte riscantă după opinia noastră. Acest tip de cenușă este mai adecvat la stabilizarea drumurilor.

În ce privește efectul adaosului de cenușă asupra rezistențelor la compresiune R_c și încovoiere R_{tt} (fig. 6.29 *a*, *b*) rezultă că pînă la 28 zile acționează mai eficient cimenturile cu 30%, cenușă ca după această vîrstă să se întrevadă ca adaosul optim să se situeze la 20%, asigurînd pante mai mari de creșteri atît pentru R_c, cît și pentru R_{tt}. Prin extrapolare se ajunge la concluzia că efectul cenușii se manifestă la vîrste îndelungate, iar procentul optim se situează între 20 și 25%. Aceste constatări sînt confirmate și de datele obținute pe un martor cu 20% cenușă (fig. 6.14).

Pentru a pune în evidență evaluarea proceselor de hidratare-hidroliză mîntărire la diverse cimenturi cu adaos de cenușă, s-a recurs la metoda ultra- și nică studiată de noi [6.16]. În fig. 6.30 *a*, *b* se dau valorile curbelor, viteză sotrasonică, timp. Rezultă că pînă la 24 de ore cel mai rapid se întăresc cinlenturile RIM fără cenușă și amestecurile cenușă-var tratate în CIF (procedeul Voina). Această concluzie este valabilă așa cum am arătat în cercetările noastre [6.16]. Întrucît se pot corela vitezele ultrasonice cu cinetica reacții-


viteza ultrasonica [m/s]
5400
5200
5000
4800
4600
4400
4200
4000
3800
3600
3400
3200
3000
2800
2600
2400
2200
2000
1800
1600
1 2 3 4 5 6 7 14 28
zile
b
RIM 300
P+15% cenuşă
P 400
beton fără ciment, procedeu Voina
P+30% cenuşă
P+50% cenuşă

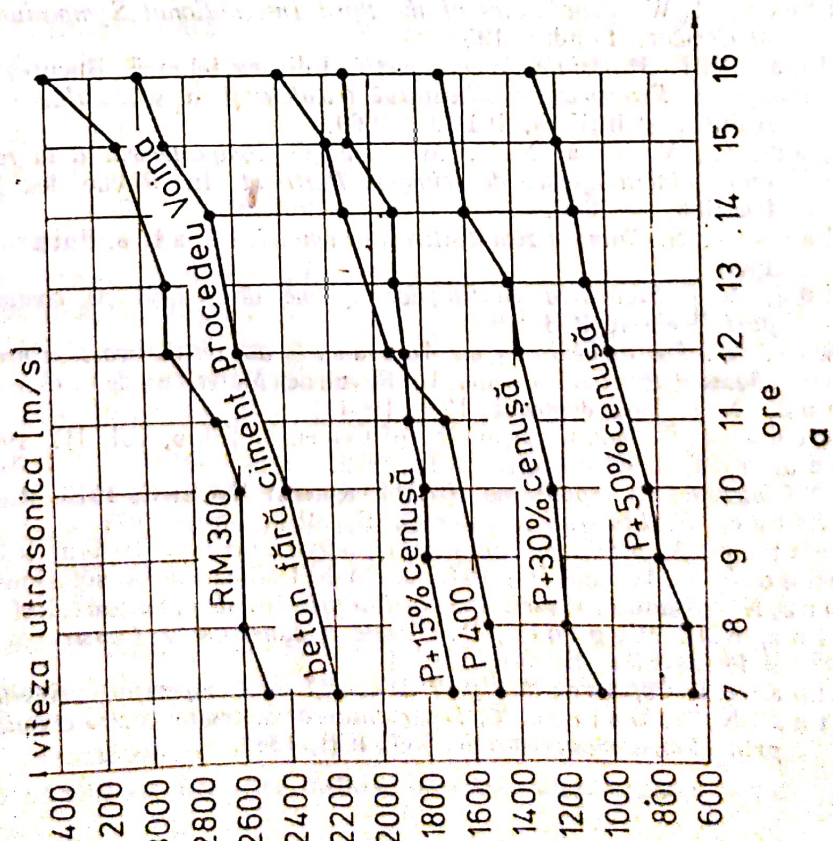

viteza ultrasonica [m/s]
3400
3200
3000
2800
2600
2400
2200
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
7 8 9 10 11 12 13 14 15 16
ore
a
RIM 300
beton fără ciment, procedeu Voina
P+15% cenuşă
P 400
P+30% cenuşă
P+50% cenuşă

Fig. 6.30

lor de întărire rezultă că, concomitent cu creşterea cantităţilor de cenuşă, în ciment se reduc rezistenţele la compresiune (cazul *a*).

Este interesant de constatat că aceste concluzii se pot extrapola şi la probele întărite pînă la 28 zile (cazul *b*).

În contextul energetic actual după experienţa noastră extinsă pe mai mulţi ani este mai raţională utilizarea cenuşilor direct la obţinerea betoanelor decît a cimenturilor prin măcinare. Unele ezitări constatate faţă de asemenea alternativă pot fi anulate printr-un control mai exigent al activităţii hidraulice şi a calităţii cenuşilor pe baza testului propus de noi în 5. § 4.5.

Incertitudinea manifestată faţă de efectele pozitive ale adaosului de cenuşă în betoane considerăm că poate fi evitată prin utilizarea unor cimenturi de calitate P 45 şi Pa 35. Utilizarea cimentului M 30, care nu mai poate reacţiona cu cenuşa, datorită consumului de $Ca(OH)_2$ de către zgura adăugată cimentului la măcinare, este greşit indicată în Normativul 179/80.

Normativul trebuie revizuit şi reintroduse cimenturi (cu zgură apoi cu cenuşă) active faţă de cenuşă; o dublă aditivare a lor la fabricile de ciment sau la şantiere implică o eroare atît din punct de vedere ştiinţific cît mai ales practic, cu consecinţe negative asupra proprietăţilor de rezistenţă şi durabilitate. Restul lianţilor pe bază de cenuşă (var-cenuşă, var-cenuşă-electroliţi etc.) sînt trataţi în 4. § 3, 9. § 2 şi 9. § 3.

BIBLIOGRAFIE

6.1. Teoreanu, I. *Bazele fizico-chimice ale întăririi lianţilor anorganici*. EDP, Bucureşti, 1972
6.2. Jeffery, I. W. *Proceedings of the third International Symposium on the Chemistry of Cements*. Londra, 1952.
6.3. Voina, N. I. *Materiale de construcţii*. Editura tehnică, Bucureşti, 1974.
6.4. Voina, N. I. *Proprietăţile silicatului tricalcic şi a silicatului bicalcic*. Comunicare, sesiunea ştiinţifică, ICPMC, 1969.
6.5. Avram, C., Voina, N. I., Mîrşu, O. *Comportement à la revibration des composants minéralogiques des ciments Portland*. In: Revue des Materiaux de Construction, nr. 666.
6.6. Solacolu, S. *Chimia fizică a silicaţilor tehnici*. Ed. a II-a, Editura tehnică, Bucureşti, 1968.
6.7. Voina, N. I. *Stabilirea cantităţilor optime de cenuşă pe componenţi mineralogici puri*. Referat ICB, 1978.
6.8. Lukas, W. *The influence of an Austrian Fly ash on the reaction processes in the dinker phases of Portland cements*. In: Revue des Materiaux de Construction nr. 53, vol. 9.
6.9. Voina, N. I. Teză doctorat, IPB, 1963.
6.10. Sereda, J. P. Symp. Chemistry of Cements. Tokio, vol. III, 1968.
6.11. Popa, E. Teză de doctorat, ICB, 1972.
6.12. * * * *Cimenturi cu expansiune dirijată*. Referat INCERC, 1979, Bucureşti.
6.13. Jarrige, A. *Les cendres volantes*. Eyrolles, Paris, 1971.
6.14. Steopoe, A. *Studii pe cimenturi cu adaos de cenuşă*. Referat ICPMC, 1957.
6.15. Funnel, G. IV the International Ash Utilization Symposium, St. Louis, 1976.
6.16. Voina, N.I. *Studiul întăririi cimenturilor prin metode ultrasonice*. Ref. Acad. R.S.R., 1969.
6.17. Voina, N.I., Mugioiu, D. *Chimie şi materiale de Construcţie*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1969.
6.18. Voina, N. I. *Obţinerea de tipuri de cenuşi de compoziţie variabilă*, Ref. ICB, 1977.
6.19. Voina, N.I., Balica, V. *Determinarea proceselor fizico-chimice şi de structurare prin electroconductometrie*, Ref. ICB, 1981.

7

BETOANE DIN CIMENT CU ADAOS DE CENUŞI DE LA CTE

7.1. DEFINIŢIE ŞI CLASIFICARE

Prin analogie cu betoanele clasice, betoanele de ciment cu adaos de cenuşă de la CTE pot fi concepute ca un conglomerat artificial obţinut în urma proceselor fizico-chimice de întărire a unui amestec de ciment, cenuşă, agregate şi apă.

În situaţii deosebite, cînd se urmăreşte obţinerea unor proprietăţi speciale, compatibile cu factori complecşi ai domeniilor de utilizare, se preconizează introducerea la preparare şi a anumitor substanţe aditive.

Deşi primele încercări datează încă din anul 1930, betoanele din ciment cu cenuşă au început abia după 1945 să fie utilizate practic.

La noi în ţară aceste betoane au fost studiate din 1954 [7.1; 7.2; 7.21] folosindu-se cimenturi cu adaosuri de cenuşă de la CTE Doiceşti şi Paroşeni.

Au fost stabilite caracteristicile fizico-mecanice specifice acestor betoane, în funcţie de care s-au indicat şi domeniile de folosire, începînd cu mărcile B 50 pentru umplutură, fundaţii etc. şi terminînd cu B 250, B 300 pentru betoane armate.

În diverse lucrări de specialitate [7.3; 7.4; 7.5] sînt citate utilizări multiple ale acestor betoane la baraje, diguri, fundaţii masive, elemente de zidărie, betoane celulare etc.

Avînd în vedere unele caracteristici superioare ale betoanelor din ciment cu adaos de cenuşă, în raport cu betoanele obişnuite, în ultimul deceniu domeniile de folosire s-au extins considerabil, existînd multiple preocupări în ţară [7.6; 7.7; 7.8] şi în străinătate [7.9; 7.10; 7.11; 7.27] atît în cercetare, cît şi mai ales în diversificarea domeniilor de utilizare.

Clasificarea betoanelor din cenuşă de la CTE se poate face după mai multe criterii, unele similare cu ale betoanelor clasice:

— *după modul de preparare*, există două tipuri:

a) betoane din cimenturi mixte, la care cenuşa se adaugă în proporţii bine definite la clinchere de ciment, fiind măcinate concomitent;

b) betoane de ciment, la care cenuşa se adaugă direct la prepararea betonului odată cu restul componenţilor ciment-agregate-apă.

— *după densitatea aparentă* (tabelul 7.1);

— *după consistenţă* (tabelul 7.2);

— *după modul de întărire* există betoane cu cenuşă:

Tabelul 7.1

	Densitatea aparentă ρ_a kg/m³
Foarte greu	peste 2 500
Greu	2 201—2 500
Semigreu	1 701—2 200
Uşor	1 000—1 700
Foarte uşor	1 000

a) întărite în condiţii normale;
b) întărite în tratamente termice;
c) întărite prin efecte convergente în CIF [7.12].

— *după domeniul de folosire* pot fi:
a) betoane pentru construcţii civile şi industriale;
b) betoane pentru construcţii hidrotehnice;
c) betoane pentru drumuri;
d) betoane pentru alte tipuri de construcţii.

Efectele multiple ale adaosului de cenuşă se reflectă, prin modificările

Tabelul 7.2

Consistenţa betonului determinată prin:						
Categoria betonului	Tasare cm	Răspîndire cm	Coeficient de remodelare			Grad de compactare Walz G_c
			VE-BE	Powers		
				Nr. de şocuri	Vibrare s	
Foarte vîrtos	0—0,5	—	20	30	25	1,45
Vîrtos	0,6—2	—	20—11	30	25—15	1,21—1,45
Slab plastic	2,1—5	34—40	10—5	30—20	14—10	1,11—1,20
Plastic	5,1—8	41—47	4—1	20	9—6	1,05—1,10
Fluid	8,1—11	48—54	—	—	—	—
Foarte fluid	11	54	—	—	—	—

proprietăţilor fizico-mecanice şi chimice ale betoanelor, în următoarele sensuri:

— micşorează căldura de hidratare;
— diminuează contracţia şi deformaţiile sub sarcina de durată la termenele scurte şi medii;
— sporesc rezistenţele faţă de apele corosive şi agenţii chimici;
— ameliorează impermeabilitatea şi reduc difuzia capilară faţă de apă şi alte lichide polare;
— măresc rezistenţele la temperaturi înalte;
— ameliorează lucrabilitatea, în cazul în care cenuşa se adaugă direct la prepararea betonului;
— preţ de cost mai redus, prin substituirea parţială a cimentului şi a agregatelor fine cu cenuşă.

7.2. CARACTERISTICILE REOLOGICE ALE BETONULUI PROASPĂT (LUCRABILITATE, VÎSCOZITATE etc.)

După cercetările recente [7.13], problemele reologice care includ noţiunile de consistenţă, lucrabilitate, mobilitate, fluiditate, rigiditate sînt proprietăţi complexe şi controversate, care atestă în general gradul de dificultate în definirea lor. În tratarea proprietăţilor reologice ale betoanelor din ciment cu adaos de cenuşă, trebuie ţinută seama în special de cele două moduri în care se poate utiliza cenuşa în betoane şi anume, fie ca adaos direct la preparare, fie prin lianţi micşti (cimenturi cu cenuşă etc.).

Din punct de vedere reologic, cenuşa se comportă diferenţiat în sistemul apă-ciment-agregat, în funcţie de transformările formei şi peliculelor sticloase pe care le suferă granulele la măcinare în raport cu utilizarea directă.

Lucrabilitatea unui beton se poate defini printr-un complex de factori care asigură:

— compactarea maximă cu consum minim de lucru mecanic;

— rapiditate de punere în operă la şantiere sau în întreprinderi de prefabricate;

— conservarea unui grad ridicat de omogenizare la punerea în operă fără tendinţă de segregare;

— realizarea unor proprietăţi optime ale betonului întărit.

Lucrabilitatea unui beton se concepe în prezent ca o caracteristică optimă şi nu maximă, fiind un compromis între factorii care o ameliorează şi cei care diminuează rezistenţele mecanice. Aceşti factori, implicit efectele lor, sînt menţionate în tabelul 7.3.

Tabelul 7.3

Factorii care influenţează lucrabilitatea betonului	
Măresc lucrabilitatea	Înrăutăţesc lucrabilitatea
Creşterea dozajului de ciment pînă la o anumită limită şi păstrarea constantă a raportului apă-ciment şi a granulozităţii	Utilizarea de cimenturi cu adaosuri hidraulice, cu excepţia cimenturilor cu tras care au o lucrabilitate mai bună
Utilizarea unor cimenturi fin măcinate	Folosirea de agregate cu forme defectuoase si creşterea procentului de fracţiuni mari de agregat
Folosirea adaosurilor plastifiante şi electrolitice	

Pentru asigurarea unei bune lucrabilităţi a betonului se consideră trei componente reologice esenţiale: vîscozitatea structurală η_s, conexiunea c şi coeficientul frecărilor interne F.

În consecinţă se poate scrie că lucrabilitatea L, a betonului, poate fi considerată ca fiind o funcţie de tipul:

$$L = \alpha f(c) \cdot \beta f(F) \cdot \gamma(\eta_s) \qquad (7.1)$$

(α, β, γ sînt coeficienţi de corecţie).

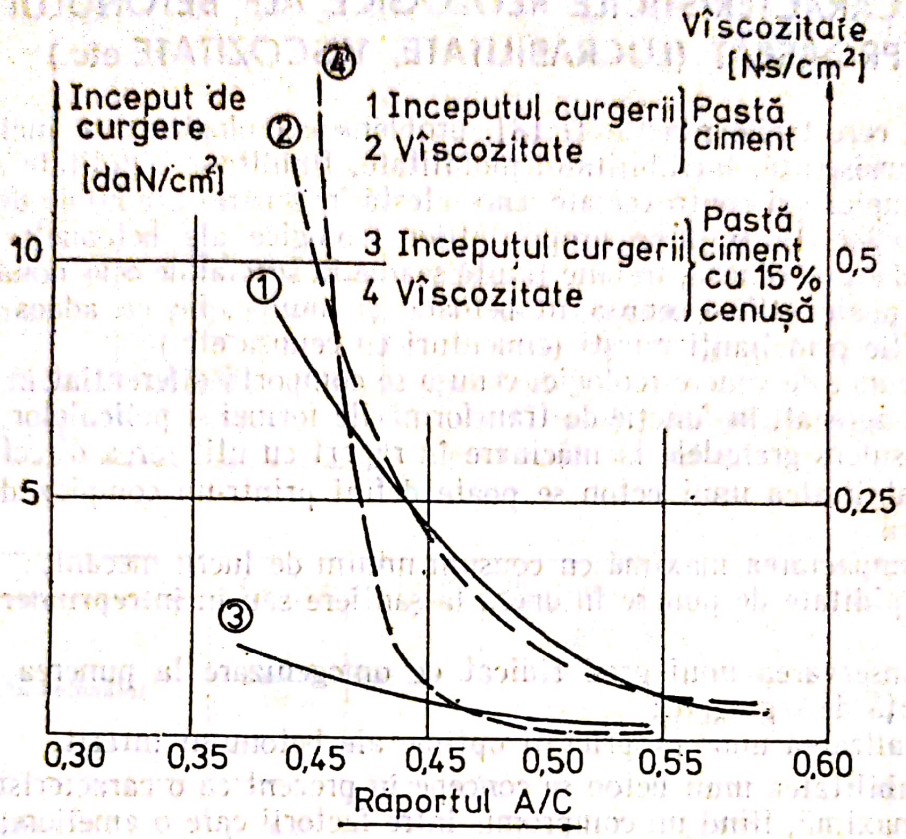


Fig. 7.1

Din relația (7.1) rezultă că pentru obținerea unei lucrabilități optime la vibrare, reflectă printr-o compactitate maximă, se impune cunoașterea coeficienților α, β, η respectiv γ_s, c și F.

Variația vîscozității structurale și a începutului de curgere în dependență de raportul A/C pentru o pastă de ciment pură și cu 15% adaos de cenușă nemăcinată este redată în fig. 7.1.

Se constată următoarele:

— pastele de ciment, ca dealtfel și betoanele cu cenușă introdusă ca adaos la preparare, la raporturi A/C constante, au un efect favorabil asupra frecărilor interioare, deci implicit asupra micșorării vîscozității;

— betoanele cu cenușă măcinată, concomitent cu clincherul de ciment, prezintă frecări mai mari și în consecință vîscozități mai scăzute, atît în raport cu pastele fără adaos, cît și cu cele cu adaos de cenușă direct în betoane (fig. 7.2 *a*).

Explicația unei comportări diferențiate este legată de faptul că cenușa volantă nemăcinată prezintă, prin „efectul de rulment" (fig. 7.2 *b*), prin multiple granule sferice sticloase care reduc frecările interioare și ameliorează implicit lucrabilitatea.

În cursul măcinării cenușii, concomitent cu clincherul de ciment, o mare parte din particule se rup, distrugîndu-se atît formele sferice, cît și aspectul sticlos.

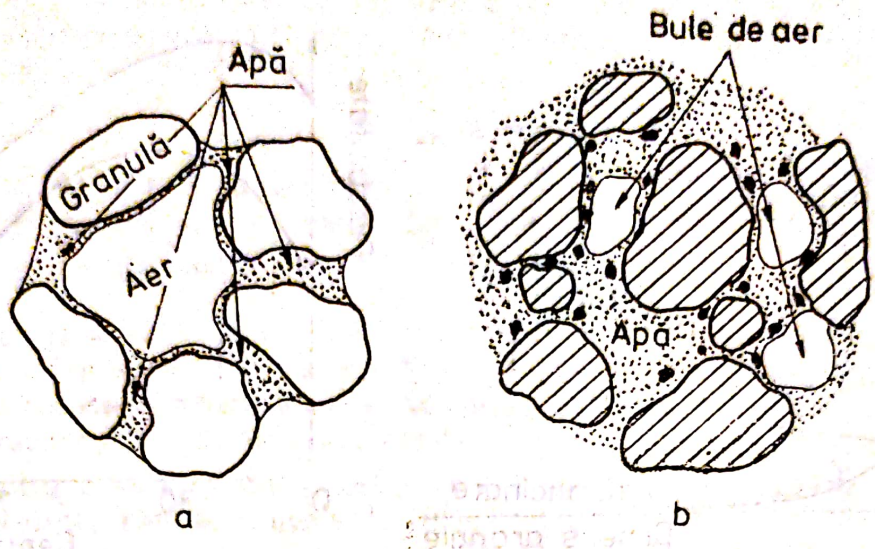


Fig. 7.2

Distrugerea formelor sferice şi transformarea în forme poliedrice, cu suprafeţe specifice mult mai mari, justifică creşterea frecărilor interioare a pastelor de ciment, respectiv a betoanelor.

Problema influenţei adaosurilor de cenuşă asupra lucrabilităţii betoanelor nu trebuie tratată în general, cum s-a făcut de unii autori în mod eronat, ci diferenţiat, în funcţie de modul cum se introduce cenuşa în beton, întrucît comportarea poate fi contradictorie, într-un caz să amelioreze lucrabilitatea (adaosuri direct în beton), iar în altul să o înrăutăţească (cazul cimenturilor mixte).

În ceea ce priveşte determinarea valorilor c şi F se acceptă ipoteza corelării coeziunii c şi frecărilor interioare cu rezistenţa la lunecare conform legii lui Coulomb:

$$F_l = c + K \operatorname{tg}\varphi \tag{7.2}$$

în care: F_l este rezistenţa la lunecare;
$\operatorname{tg}\varphi$ — unghiul de frecare;
c — coeziunea sistemului.

Betonul fiind un material cvasisolid polidimensional, efectul cenuşii nemăcinate asupra coeziunii şi frecărilor interioare este diferit de al nisipului şi pietrişului, fiind asemănător cu al cimentului (fig. 7.3). Se observă că prin forţele de adeziune cenuşa determină o ameliorare a coeziunii sistemului, coeziune care scade brusc cu creşterea diametrului granulelor (cazul nisipului şi pietrişului).

În scopul realizării unei bune compactări a betonului la vibrare, este necesar ca lucrul mecanic să învingă forţele de coeziune şi frecările interioare.

Cercetările lui Jarrige [7.14], efectuate pe betoane din ciment cu adaos de cenuşă direct la preparare, au evidenţiat ameliorarea lucrabilităţii reflectată printr-un complex de caracteristici, în sensul creşterii plasticităţii, mo-

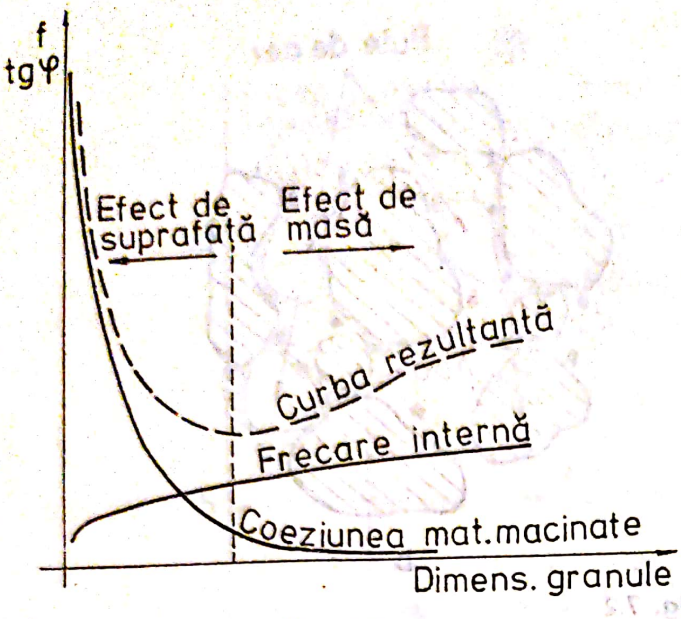


Fig. 7.3

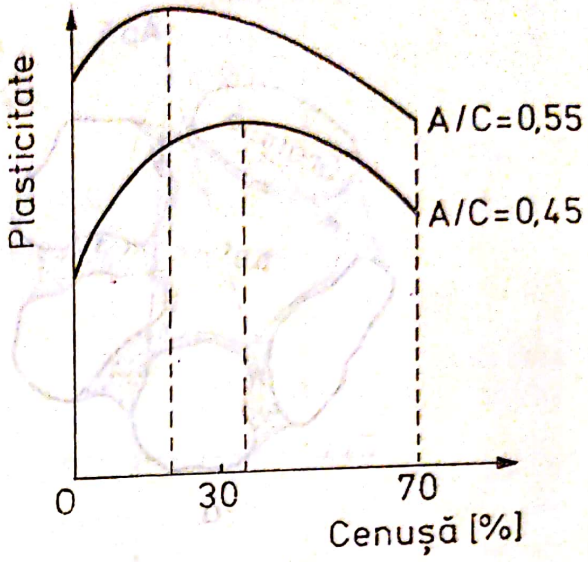


Fig. 7.4

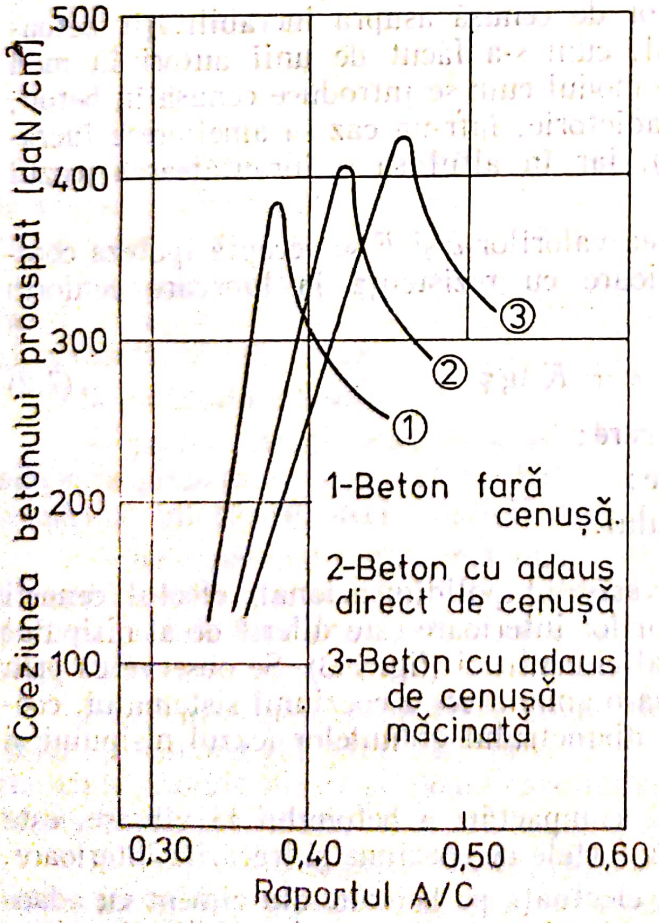


Fig. 7.5

bilității, coeziunii și reducerea tendinței de segregare, așa cum se reflectă în fig. 7.4. Rezultă că lucrabilitatea optimă, respectiv plasticitatea maximă, este în funcție de cantitatea de cenușă și de raportul A/L, în cazul din fig. 7.4 acestea corespund la un adaos de cenușă de 20%, la $A/L = 0{,}55$ și de 35% cenușă, la $A/L = 0{,}45$ (L = ciment + cenușă).

Segregarea sistemului ciment — cenușă — apă — agregat atît în repaos, cît și sub influența vibrării, este o problemă legată de menținerea și evitarea desprinderii și curgerii pastei de liant (ciment + cenușă + apă) în jurul agregatelor. Problema se pune frecvent și complex la betoanele cu adaos direct de cenușă, întrucît în sistemul pastă de ciment — cenușă aderența este diminuată datorită suprafețelor sticloase ale particulelor de cenușă.

În ceea ce priveşte efectul unui alt parametru, ce defineşte o bună lucrabilitate şi anume tendinţa de segregare, la betoanele cu adaos de cenuşă pentru obţinerea unei valori minime, trebuie respectată condiţia impusă prin relaţia:

$$p < f\sigma \qquad (7.3)$$

în care: p este greutatea granulei;
f = începutul curgerii (fig. 7.1);
σ = adeziunea dintre granulă şi pasta de liant.

Coeziunea betonului cu adaos de cenuşă se poate determina utilizînd un test similar cu cel de la mortarele de ciment. În fig. 7.5 se prezintă valorile coeziunii betonului proaspăt cu şi fără adaos de cenuşă. Se observă că la echivalenţa raportului A/C coeziunea creşte în cazul utilizării adaosului de cenuşă.

Pentru evaluarea consistenţei şi a lucrabilităţii betonului, în tabelul 7.4 se prezintă metodele utilizate în acest sens, inclusiv limitele minime şi maxime impuse pentru o anumită consistenţă şi lucrabilitate. Aşa cum arată Neville [7.15] este foarte dificil de a face o comparaţie între diversele metode de determinare a consistenţei şi lucrabilităţii betonului, întrucît fiecare test estimează comportarea betonului în condiţii diferite. În continuare, în fig. 7.6 se prezintă valorile indicelui de fluiditate pentru betoanele cu şi fără cenuşă. Se constată că maximum, pe cele două curbe, este diferit în funcţie de raportul A/C.

Efectul cenuşii asupra lucrabilităţii este mai complex datorită acţiunii de lubrifiere pusă în special în evidenţă prin cercetările lui Owens [7.16], care a stabilit cantitatea de cenuşă, ciment şi apă pentru betoane consistente (fig. 7.7).

Pe baza cercetărilor efectuate în Laboratorul pentru noi materiale şi tehnologii ICB, privind verificarea acestor curbe, s-a ajuns la concluzia

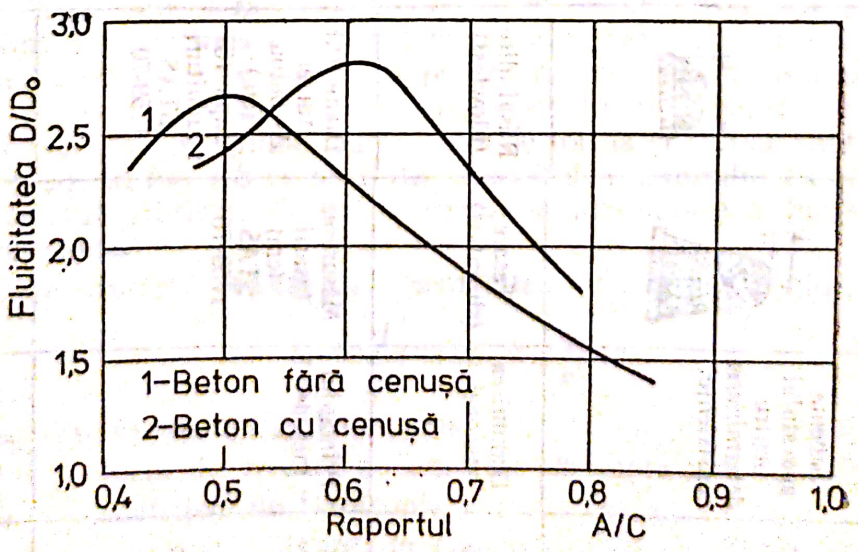


Fig. 7.6

Tabelul 7.4

Nr. crt.	Schema aparatului pentru determinarea consistenţei									
1										
2	Denumirea metodei		Tasare (slunptest)	Răspîndire (Flowtest)	Grad de compactare (∞alz)	Aparatul Powers	Aparatul Vebe	Sonda Hummel Rezistenţa la penetraţi	Penetrometrul Graf	Aparatul Lesage
3	Principiul metodei		Măsurarea tasării h(cm) STAS 1759-70	Diametrul turtei de beton (cm) după 15 zguduituri STAS 1759-70	$V = \frac{40}{40-s}$ DIN 1048	Numărul de zguduituri sau timpul (sec) pînă cînd discul şi betonul vor avea aceeaşi înălţime STAS 1759-70	Timpul de vibrare în secunde pînă cînd discul şi betonul vor avea aceeaşi înălţime STAS 1759-70	Numărul de căderi pînă la care sonda pătrunde în beton 10 cm	Adîncimea de pătrundere (cm) după o cădere liberă a sondei de la 20 cm în betonul compact DIN 1048	Timpul (sec) necesar pentru ca betonul să curgă pînă la un nivel orizontal gravat pe extremitatea tiparului
4	Consistenţa	vîrtos	0—2	—	1,25	50—27	40—8	8	2—6	60—30
		plastic	2—9	31—50	1,25—1,11	27—10	10—3	5	6—14	30—5
		fluid	2—15	51—60	1,10—1,04	10—3	3—1	2	14—23	5—1

Scanned with OKEN Scanner

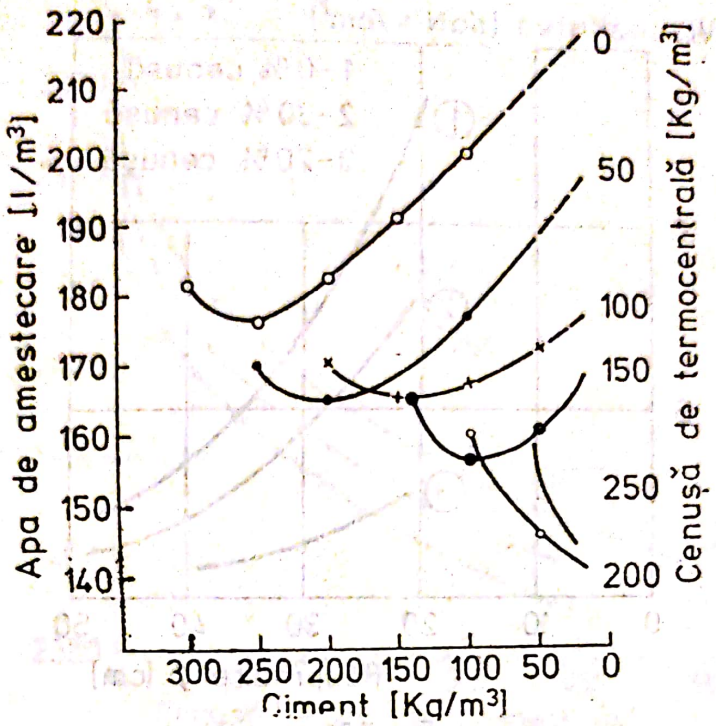


Fig. 7.7

că interdependenţa dintre ciment — cenuşă — apă dată în fig. 7.7, se verifică numai pentru dozaje de ciment cuprinse între 100 şi 300 kg/m³ şi o cantitate de apă peste 150 l/m³.

Pentru obţinerea de date concludente privind consistenţa şi lucrabilitatea betonului cu adaos de cenuşă, trebuie folosite mai multe metode (tabelul 7.4). Testele tradiţionale (tasarea şi răspîndirea) nu dau rezultate concludente asupra consistenţei şi lucrabilităţii betonului supus vibrării [7.15; 7.17]. Rebut şi Neville consideră că metodele bazate pe energiile exterioare de remodelări sînt mai raţionale, întrucît mobilitatea betonului se evaluează mai exact prin lucrul mecanic consumat pentru obţinerea compactităţii maxime la vibrare. Acest fapt este cu atît mai semnificativ la betoanele cu cenuşă, întrucît lucrabilitatea depinde foarte mult de forma şi starea suprafeţei granulelor cenuşii. În fig. 7.8 se prezintă vîscozitatea betonului cu adaos de cenuşă sub efectul vibrării, de unde rezultă o ameliorare a lucabilităţii cu adaosuri de cenuşă.

Efectele vibrării depind de vîscozitatea structurală conform ecuaţiei:

$$\eta_s = \frac{f}{v} = \eta_r + \frac{\alpha}{v} \qquad (7.4)$$

în care: η_s este vîscozitatea structurală;
f — forţa de frecare pe unitatea de suprafaţă, în daN/cm²;
α — coeficient de tixotropie;
v — viteza de vibrare, în cm/s;
η_r — vîscozitatea structurală remanentă după vibrare.

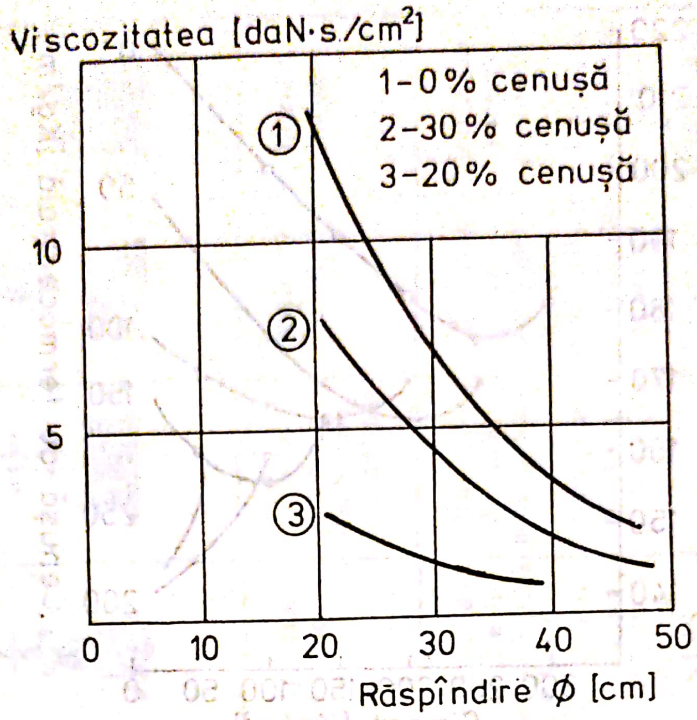


Fig. 7.8

Utilizarea în practică pentru betoanele cu cenuşă a ecuaţiei (7.4) este mai eficientă dacă se recurge la reprezentarea grafică într-un sistem de coordonate η_s şi $\frac{1}{v}$. Se obţine astfel o dreaptă cu panta tgφ echivalentă cu coeficientul tixotropic α, iar ordonata la origine defineşte vîscozitatea structurală η_s.

Pentru a pune mai clar în evidenţă adaosul de cenuşă asupra lucrabilităţii, s-a confecţionat un beton de compoziţie formată din ciment 250 kg/m³, agregate 0/16 mm, de granulozitate bună, raport $A/C = 0{,}6$ la care s-a introdus 15—20—30% cenuşă. S-au utilizat testele tasării, indicele de remodelare Ve·Be şi Powers. Se poate afirma că adaosul de cenuşă în cantitate pînă la 25% direct în betonieră ameliorează lucrabilitatea, în timp ce în adaos mai mare o înrăutăţeşte.

Pentru menţinerea unei consistenţe echivalente este necesară mărirea raportului A/C concomitent cu creşterea adaosului de cenuşă. În toate cazurile, lucrabilitatea scade prin utilizarea cimentului cu adaos de cenuşă măcinate împreună.

7.3. DENSITATEA BETONULUI CU ADAOS DE CENUŞĂ (ρ_{ba})

Densitatea aparentă, la un grad de umiditate echivalent, variază în funcţie de cantitatea de cenuşă introdusă la prepararea betonului conform fig. 7.9.

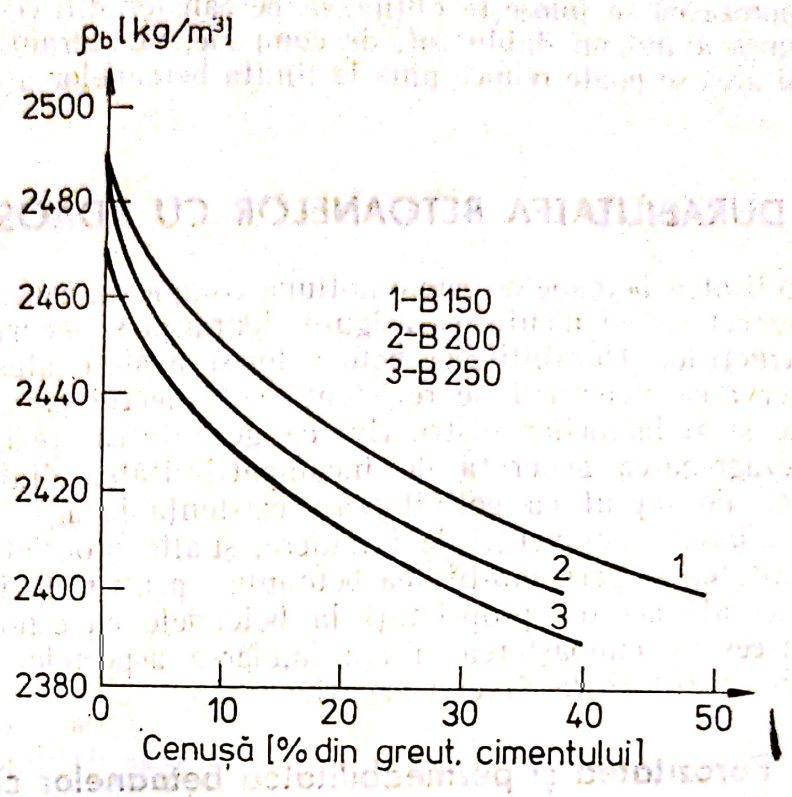


Fig. 7.9

Din această diagramă rezultă următoarele:

— densitatea aparentă este mai redusă la betoanele de ciment cu adaos de cenuşă în raport cu betonul obişnuit;

— densitatea scade pe măsura creşterii adaosului de cenuşă în ciment, respectiv în beton.

Aceste rezultate sînt în concordanţă cu diferenţele dintre densităţile cimentului ($\rho = 3{,}15$ g/cm³), a cenuşii ($\rho = 2{,}6$ g/cm³) şi nisipului fin ($\rho = 3{,}5$ g/cm³).

Diminuarea densităţii aparente a betonului cu adaos de cenuşă este un fapt pozitiv în măsură în care nu diminuează rezistenţele mecanice, întrucît se micşorează greutatea proprie a construcţiilor fără a periclita condiţia de durabilitate.

Există totuşi anumite limite ale dozajului de liant (ciment + cenuşă), care asigură o densitate maximă, acest dozaj se situează între 350 şi 400 kg/m³ cu condiţia ca adaosul de cenuşă să nu depăşească 25%.

Pentru reducerea densităţii aparente a betonului este mai eficientă utilizarea cenuşii ca adaos direct în betoane decît prin intermediul cimenturilor mixte. Problema are două aspecte: în primul caz se pot utiliza cantităţi mai mari de cenuşă (pînă la 20—40%), iar în al doilea caz o parte din cenuşă substituie atît cimentul, cît şi agregatul fin.

În ipoteza că se folosește obținerea betoanelor din cenușă fără ciment [7.18], cenușa avînd un dublu rol, de componentă hidraulică și de agregat total, densitatea se poate reduce pînă la limita betoanelor ușoare (1000—1700 kg/m³).

7.4. DURABILITATEA BETOANELOR CU ADAOS DE CENUȘĂ

Durabilitatea betoanelor este o noțiune complexă, care include o multitudine de caracteristici menite să asigure siguranța și securitatea în exploatare a construcțiilor. Durabilitatea betoanelor se poate evalua prin rezultanta dintre conservarea structurii de rezistență sub efectul cumulat al solicitărilor mecanice și al factorilor distructivi ca gelivitatea, rezistența la agenți corozivi, dezagregarea generată de incompatibilitatea dintre agregate etc. Ținînd seama de faptul că gelivitatea, rezistența la agenții corosivi, contracția și umflarea, coeficienții de înmuiere, și alte proprietăți depind esențial de porozitatea și permeabilitatea betonului, pentru elucidarea aspectelor mai complexe ale acestor proprietăți la betoanele cu cenușă de termocentrală este necesară cunoașterea și aprofundarea aspectelor legate de porozitate și permeabilitate la diverși agenți.

7.4.1. Porozitatea și permeabilitatea betoanelor cu adaos de cenușă

Betonul cu adaos de cenușă, ca și betonul obișnuit în general, reprezintă un sistem polidispers microporos și microfisurat. Cauzele porozității și microfisurilor sînt complexe, fiind generate de mai mulți factori, dintre care se menționează evaporarea apei fizice, tendința de segregare, insuficienta compactizare, sucțiunea interioară, contracția intrinsecă, tensiunile interne, efectul solicitărilor exterioare etc.

Porii și microfisurile din betonul cu cenușă de termocentrală, mai evident decît la betoanele obișnuite, evoluează în concordanță cu procesul de formare și de dezvoltare a structurii.

După geneză și dimensiuni, porii din structura betonului pot fi clasificați astfel:

Porii de gel sau microcapilari ocupă circa 25% din volumul gelurilor rezultate la hidratarea și hidroliza cimentului. Porii de gel se caracterizează prin dimensiuni ce variază între 15 și 1000 Å. Din punct de vedere cantitativ, repartiția lor este neuniformă, întrucît circa 75% sînt pori foarte fini, de dimensiuni 15—30 Å, iar 25% au dimensiuni între 500 și 1000 Å. La betoanele cu adaos de cenușă, după opinia noastră, dat fiind faptul că faza cristalină este preponderent formată din $Ca(OH)_2$ se transformă în fază gelică prin interacțiunea cu SiO_2 activ, generînd hidrosilicați de calciu. În acest context porii de gel depășesc valoarea maximă de 25%, cît este apreciată în betoanele obișnuite, ajungînd la limita superioară de 40%. Porii de gel, fiind caracterizați prin dimensiuni foarte reduse, au capacitatea de a reține puternic apa prin forțe de adsorbție. Acest fapt modifică comportarea peliculelor de apă adsorbite,

creind dificultăţi la evaporare şi îngheţ. Forţele intense de legătură determină ca apa să nu dispună de libertatea de a circula prin porii de gel.

Porii capilari se formează prin evaporarea apei din spaţiile libere ale structurii pietrei de ciment. Capilarele au dimensiuni cuprinse între 0,1 μm şi 100 μm. La betoanele cu adaos de cenuşă, volumul porilor este dependent de cantitatea de cenuşă. S-a constatat că volumul porilor capilari scade cu creşterea conţinutului de cenuşă, de la circa 40% la 20%, din greutatea cimentului. Pentru cantităţi mai mari, în ipoteza că restul parametrilor rămîn constanţi, volumul porilor creşte cu cantitatea de cenuşă fără a se sesiza o corelaţie liniară. Explicaţia rezultă din faptul că la depăşirea cantităţii de 20%, o mare cantitate de agregat foarte fin, prin compactare la vibrare, generează porii capilari (fig. 7.10 *a*).

De fapt fenomenul este mai complex şi depinde de raportul *A/C* şi vîrsta betonului în momentul determinării porozităţii. La betoanele cu raporturi *A/C* indicate, ceea ce nu este cazul la betoanele de cantităţi pînă la 20% adaos de cenuşă, multe spaţii sînt umplute cu apă şi mai puţine cu geluri, consecinţa fiind creşterea volumului porilor capilari (fig. 7.10, *b*).

În ceea ce priveşte influenţa vîrstei betonului, situaţia este asemănătoare, în sensul că pe măsură ce hidratarea cimentului cu cenuşă continuă în timp, generează cantităţi sporite de geluri, în consecinţă, porii de gel cresc pe seama diminuării porilor capilari. Prin adaos de cenuşă pînă la 20—30% aşa cum s-a arătat în cercetările noastre, se crează posibilisatea dirijării formării structurii cu preponderenţa porilor de gel, cu avantajele cunoscute [7.20].

Dat fiind faptul că rezistenţele mecanice, permeabilitatea, gelivitatea, contracţia, deformaţiile elastice — vîscos — plastice depind esenţial de porii capilari, problema unui raport minim între porii capilari şi porii de gel este primordială pentru asigurarea unui beton cu performanţe superioare. În fond, raportul minim între porii capilari şi de gel stă la baza explicării evoluţiei în timp a rezistenţelor mecanice, scăderii permeabiiitătii, ameliorării gelivităţii, diminuării amplitudinii fenomenului de contracţie şi umflare, reducerii curgerii lente, etc.

Toate aceste caracteristici ale betonului sînt în concordanţă cu evoluţia microstructurii în timp reflectată în special prin modificările survenite în tipurile de micropori.

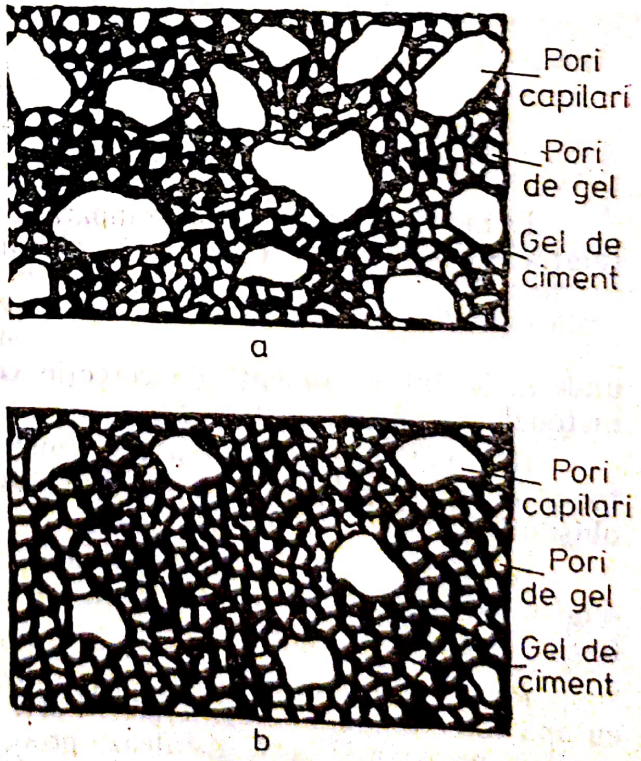
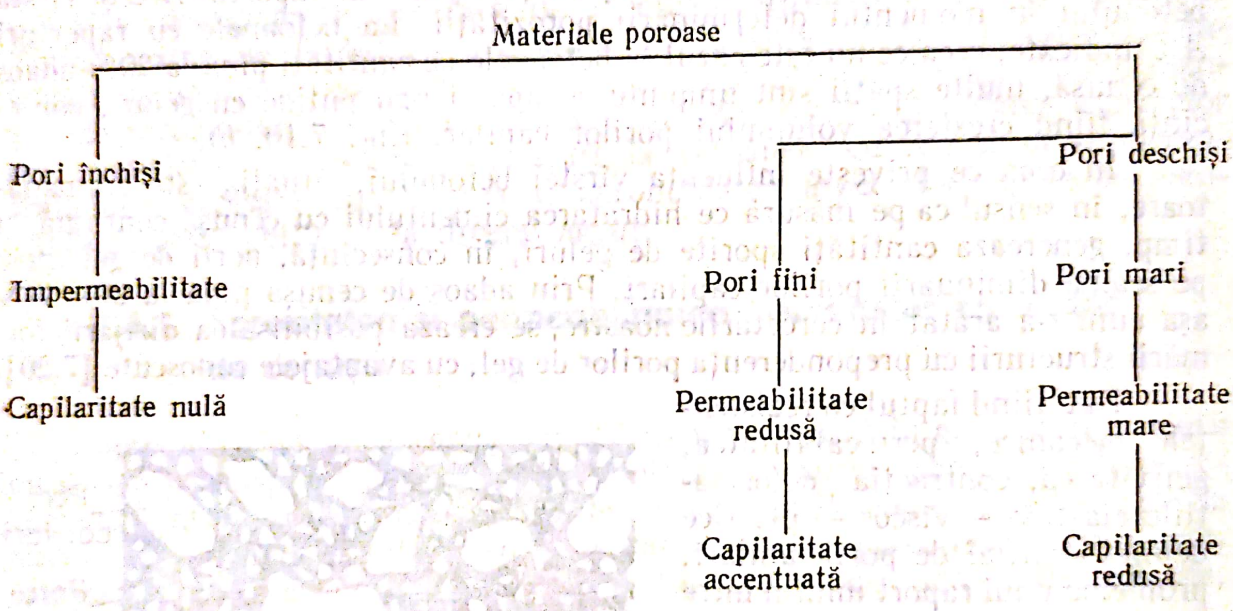


Fig. 7.10

Referitor la permeabilitatea P a betonului și porozitatea capilară p_c, s-a dedus că nu există o relație de tip liniar. Necorelarea liniară dintre P și p se datorește faptului că pe lîngă volumul global al porozității, permeabilitatea mai depinde și de alți parametri care nu pot fi ignorați ca: interconexiunea, respectiv discontinuitatea dintre porii capilari, distribuția și dimensiunea porilor, raportul dintre porii de gel și porii capilari, respectiv între porii capilari și porii mari etc. În tabelul 7.5 se prezintă variația permeabilității și capilarității în funcție de tipul porilor. Permeabilitatea unui beton depinde aproape în exclusivitate de porozitatea capilară care determină atît ascensiunea, difuzia capilară, cît și intensitatea forțelor de adeziune dintre lichide și pereții porilor.

Tabelul 7.5



Luînd drept criteriu de comparație rezultatele experimentale (fig. 7.11), relația dintre P și p_c este de tip exponențial:

$$P = a\, p_c^b \tag{7.5}$$

unde a, b sînt coeficienți de corecție ce depind de compoziția betonului și metodele de determinare.

În funcție de cantitatea de cenușă utilizată ca adaos se pot realiza betoane cu porozitatea variabilă, mai mică sau mai mare decît a betoanelor obișnuite.

În ceea ce privește porii capilari de dimensiuni mai mari, aceștia pierd relativ ușor apa la conservarea în mediu uscat, determinînd implicit creșterea contracției, deformațiile vîscos-plastice, tendință de fisurare etc.

Porii mici și cei mari au aspect neregulat fiind umpluți cu aer oclus, cu apă colectată sub agregate etc.. Porii mari (0,1—2 mm) dispunînd de forțe capilare neglijabile nu influențează procesele de contracție, umflare, adsorbție capilară etc. Pe parcurs, prin evaporarea apei, ei se umplu cu aer.

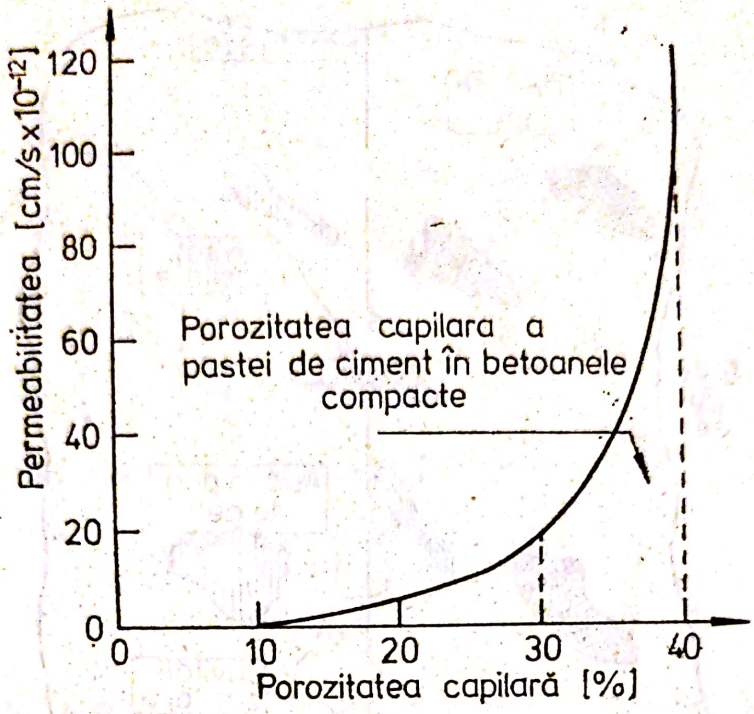


Fig. 7.11

Porii din agregate. Agregatele avînd un caracter hidrofil diminuat, în raport cu piatra de ciment şi cenuşă, au o capacitate redusă de a reţine apa. Fac excepţie agregatele criptocristaline (tufuri vulcanice etc.) care se comportă analog sistemului capilar existent în piatra de ciment.

Porii de la suprafaţa de contact dintre agregat şi pasta de ciment au dimensiuni variabile, extinzîndu-se de la porii de gel şi capilari pînă la porii de dimensiuni mari inclusiv goluri (fig. 7.12). Proprietăţile betonului sînt influenţate diferenţiat în funcţie de dimensiuni, aşa cum s-a menţionat la diversele tipuri de pori (fig. 7.13). Pentru asigurarea caracteristicilor superioare ale unui beton este necesar să se evite porii mari şi golurile. În acest context ar creşte aderenţa între piatra de ciment şi agregate cu consecinţe pozitive asupra caracteristicilor generale ale betonului. Problema este corelată în special de o lucrabilitate şi compactizare adecvată.

La betoanele cu adaos de cenuşă direct la preparare, prin ameliorarea lucrabilităţii, concomitent cu reducerea porilor capilari, există mai multe şanse pentru asigurarea acestui deziderat.

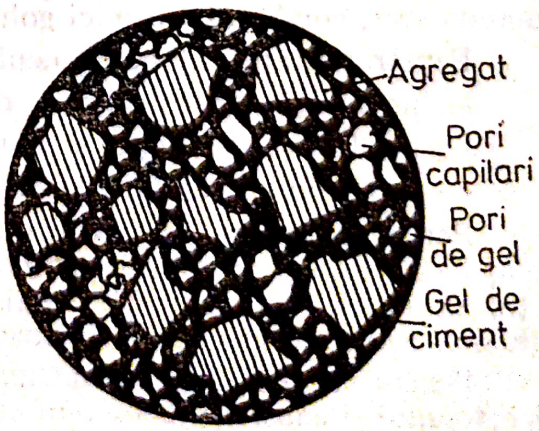


Fig. 7.12

7.4.1.1. **Cinetica pătrunderii apei în betonul de cenuşă.** Cinetica pă-

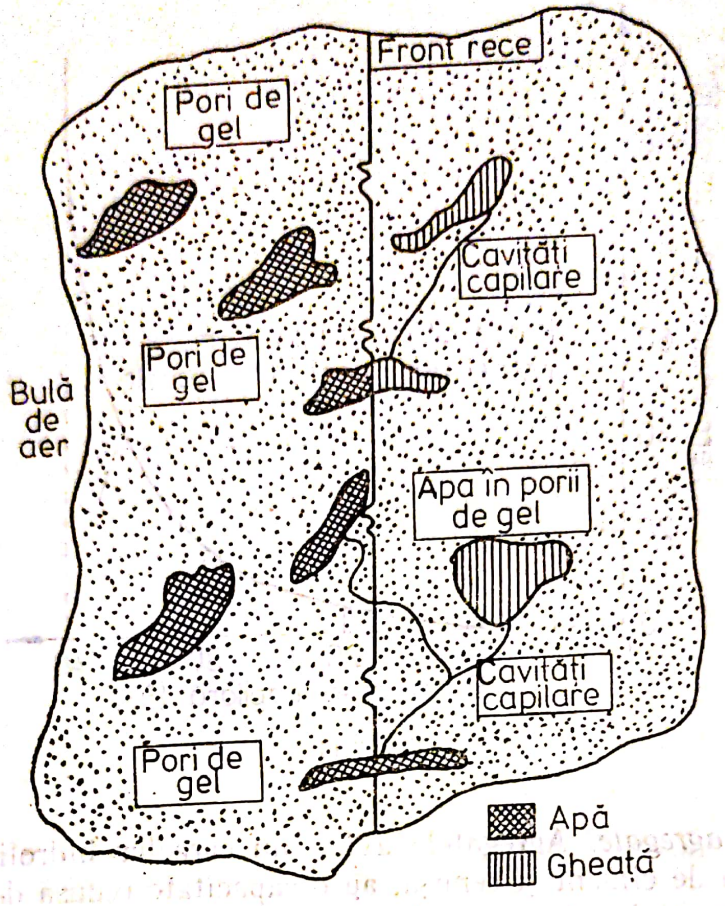


Fig. 7.13

trunderii apei în betonul cu adaos de cenușă este un parametru important pentru anticiparea și evaluarea durabilității.

Adsorbția de apă, permeabilitatea, rezistența la gelivitate și la agenții chimici, care definesc global durabilitatea unui beton, sînt în corelație cu porozitatea deschisă și porii capilari interconectați.

Viteza de pătrundere a apei în beton este dependentă de secțiunea transversală și lungimea canalelor capilare care formează un sistem de pori intercomunicanți, combinați cu mici goluri, fisuri, canale închise, bule de aer etc.

Penetrarea apei în beton depinde de:

— presiunea hidrostatică (forță hidromecanică sau cădere);

— presiunea, adsorbția și difuzia capilară;

— ascensiunea capilară și sucțiunea.

Porii capilari, cu diametrul pînă la 1 μm, nu permit difuzia peliculelor de apă adsorbită, care ating maximum 0,15 μm, datorită faptului că apa este reținută puternic prin forțe de absorbție capilară, determinînd stagnarea difuziei apei, similară cu fenomenele din capilarele închise (fig. 7.14).

Pentru ca apa să pătrundă fără presiune exterioară prin porii capilari ai betonului, inclusiv ai betonului cu adaos de cenușă, aceștia trebuie să aibă diametrul mai mare de 3 μm, iar grosimea peliculei să nu depășească 0,5 μm.

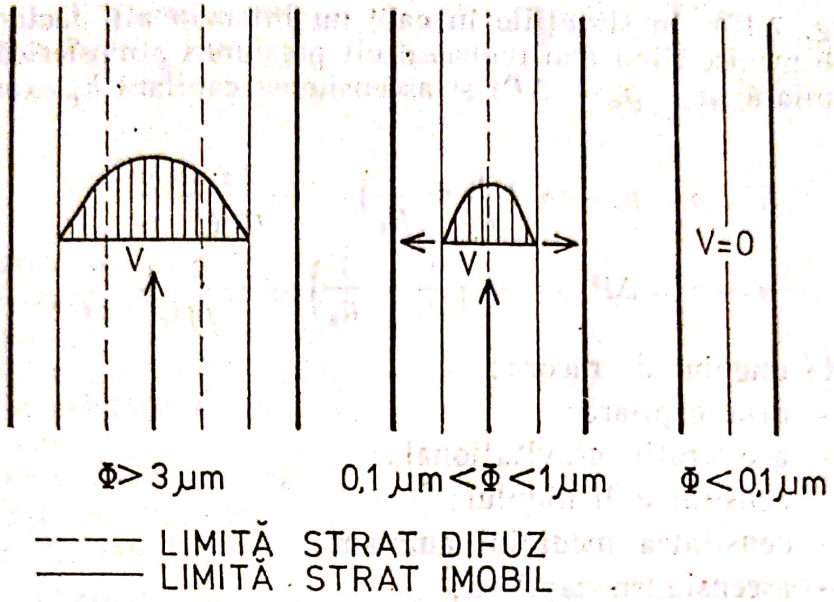


Fig. 7.14

În această ipoteză, apa devine penetrabilă şi difuzează prin beton sub acţiunea forţelor capilare. Capilaritatea, respectiv presiunea capilară, p depinde de parametrii ecuaţiei lui Laplace:

$$p = \sigma_s \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \tag{7.6}$$

în care: p este presiunea capilară, în daN/cm²;

$R_1 R_2$ sînt razele principale de curbură ale meniscului;

σ este tensiunea superficială la suprafaţa de separaţie lichid-solid.

La betoanele cu cenuşă, ca în general la materialele poroase, ascensiunea capilară se manifestă exclusiv în alternativa în care presiunea capilară, p, sub menisc este inferioară fie presiunii atmosferice p_a, fie presiunii altui

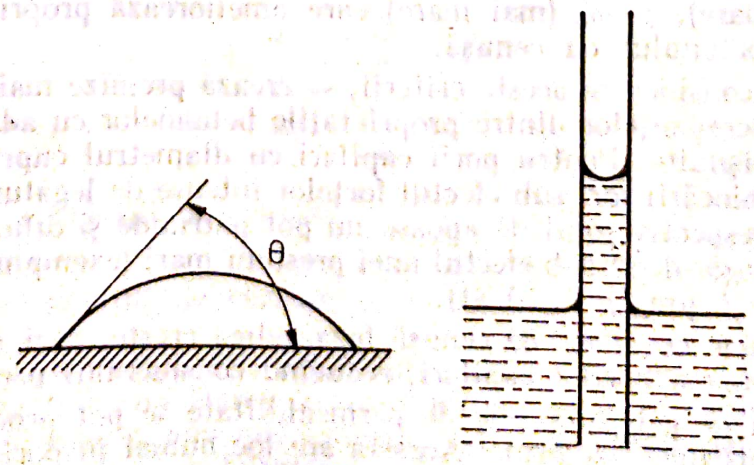


Fig. 7.15

lichid p_l (fig. 7.15). În situațiile în care nu intervin alți factori exteriori, presiunea sub menisc fiind mai redusă decît presiunea atmosferică, generează sucțiunea capilară ($p - p_a = \Delta P$) și ascensiunea capilară h, exprimate prin relația:

$$h = p = p_a - \sigma_s \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = -\frac{2\,\sigma_s \cos\theta}{rg\,(\rho - \rho_0)} \tag{7.7}$$

$$p - p = \Delta P = -\sigma_s \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = -\frac{2\,\sigma_s \cos\theta}{rg\,(\rho - \rho_0)} \tag{7.8}$$

în care: θ este unghiul de racord;
r — raza capilară;
g — accelerația gravitațională;
ρ — densitatea lichidului;
ρ_0 — densitatea mediului ambiant;
h — ascensiunea capilară;
σ_s, $R_1 R_2$ — au semnificațiile din ecuația (7.6).

Din relațiile (7.7), (7.8) rezultă că ascensiunea și difuzia capilară depind esențial de tensiunea superficială, de unghiul de racord, de raza meniscului, de diferența de densitate între lichidul expus ascensiunii capilare și mediul ambiant, de diferența între presiunea capilară și presiunea atmosferică.

În consecință, cunoscînd acești factori se poate acționa în direcția diminuării ascensiunii și difuziei capilare, cu perspectiva ameliorării rezistențelor mecanice, permeabilității, gelivității, contracției, coroziunii etc.

La betoanele cu cenușă, în comparație cu betoanele obișnuite, datorită hidrofiliei superioare a cenușii fără ciment, forțele de adeziune între lichid și capilare sînt mai mari decît forțele intrinseci de coeziune ale betonului, ceea ce determină un unghi de racord θ mai mic, micșorînd ascensiunea capilară.

Diminuarea ascensiunii și difuziei capilare mai este influențată convergent și de faptul că la aceste betoane se modifică și parametrii σ_s (mai mic), r (mai mare), $\rho - \rho_0$ (mai mare) care ameliorează proprietățile fizico-mecanice ale betonului cu cenușă.

Luînd în considerare aceste criterii, se crează premize mai logice de interpretare a discrepanțelor dintre proprietățile betoanelor cu adaos de cenușă și betoanele obișnuite. Pentru porii capilari, cu diametrul cuprins între 1 și 3 μm, datorită blocării lor, sub efectul forțelor intense de legătură cu pelicule de lichid, apă, respectiv soluțiile apoase, nu pot pătrunde și difuza în betonul cu adaos de cenușă decît sub efectul unei presiuni mari (exemplu: $\Phi = 3$ μm, $p = 2$ at; $\Phi = 1$ μm, $p = 10$ at).

La betoanele cu adaos de cenușă faza gelică crește, deci implicit porii de gel în defavoarea porilor capilari, reducînd considerabil permeabilitatea.

Prin porii de gel, procesele de permeabilitate se pot produce exclusiv ca rezultat al distilării izoterme. Aceasta are loc numai în porii parțial umpluți cu apă și de formă neregulată specifici betonului (fig. 7.16).

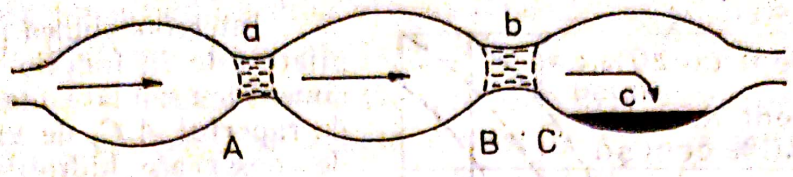


Fig. 7.16

Distilarea izotermă se desfășoară după următorul mecanism: porii de gel de formă neregulată, parțial umpluți cu apă, cu meniscuri de raze de curburi variabile, implicit presiuni capilare diferite, avînd tensiuni de vapori proporționale cu raza de curbură, sub efectul presiunii, meniscul *A* din secțiunea *a*, crescînd la valoarea *B*, apa va difuza prin zona *b* înspre meniscul *C*, condensînd în zona *c*.

Fenomenul evoluează analog pentru toți porii de gel care satisfac aceste condiții și, datorită faptului că se produce la o temperatură constantă, convențional se denumește distilare izotermă.

Pentru evaluarea pătrunderii apei sub presiune în betoane, fenomen caracteristic permeabilității, se poate utiliza relația lui Darcy:

$$k = \frac{Qh}{Spt} \text{ [cm}^2\text{/h, mm H}_2\text{O]} \tag{7.9}$$

în care: Q este cantitatea de apă filtrată în beton, în cm³;
h — înălțimea epruvetei, în cm;
S — suprafața epruvetei în contact cu apa, în cm²;
p — presiunea apei, în mm H_2O.

Raportul $\frac{p}{h}$ se numește gradientul de presiune hidraulică, respectiv diferența de presiune raportată la unitatea de lungime.

Din relația (7.9) se deduc:

$$\frac{Q}{S \cdot t} = k \frac{p}{h} \tag{7.10}$$

$$q = k \frac{S}{h} = k_i \tag{7.11}$$

$$\text{iar: } \frac{q}{s} = v \tag{7.12}$$

în care: $\frac{Q}{S \cdot t}$ — debitul de erupere

$\frac{q}{S}$ — debitul de curgere.

Evaluarea permeabilității betonului, inclusiv a celui cu adaos de cenușă pe baza coeficientului lui Darcy k, este relativă, deoarece structura betonului pînă la 1—2 ani este în continuă evoluție, astfel se diminuează raportul între porii capilari și porii de gel, interconexiunea dintre pori etc.

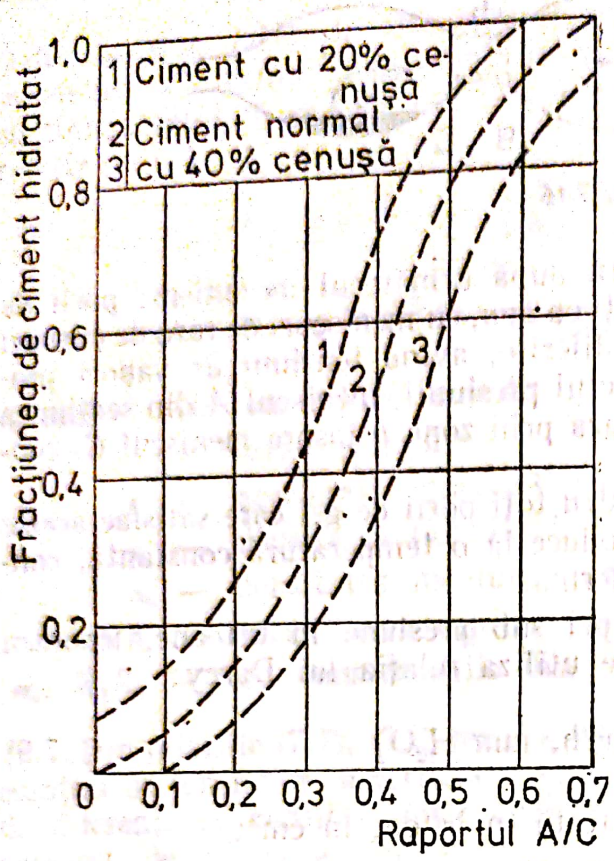


Fig. 7.17

Interconexiunea porozității capilare este în funcție de tipul de ciment (cu sau fără adaos de cenușă), de raportul A/C, de vîrstă, mediul de conservare, hidrofilia porilor (unghiul de racord), de tensiunea superficială a soluției apoase etc. Din fig. 7.17 se deduce că pentru cimenturile cu 20% adaos de cenușă, la raporturi A/C diminuate față de cele cu 40% adaos, capilarele își conservă continuitatea și la raporturi $A/C<0,6$. Pentru cimenturile fără adaos de cenușă, acest fenomen este sesizabil începînd de la raporturi $A/C>0,7$.

Aceste constatări reflectă atît avantajul utilizării betoanelor cu adaosuri de cenușă, cît și stabilirea cantităților optime de cenușă, pentru realizarea unor betoane cu impermeabilitate mărită prin dirijarea porozității, așa cum am arătat în cercetările noastre [7.20].

Pentru betoanele ce depășesc 40% cenușă, impermeabilitatea scade sub valoarea betoanelor obișnuite.

Rezultă că adaosurile mari de cenușă înrăutățesc impermeabilitatea betonului, datorită faptului că o parte din cenușă, neputînd fi legată cu $Ca(OH)_2$ sub formă de hidrocomponenți gelici, rămîne ca agregat fin cu porozități capilare ridicate, interpuse între pasta de ciment și agregatele mari. În practică, pentru realizarea unor betoane cu grad înalt de impermeabilitate, trebuie ținut seama de tipul de agregate, precum și de vîrstă betonului, care influențează coeficientul k (tabelele 7.6, 7.7).

Tabelul 7.6

Timp zile	Proaspăt	5	6	8	13	24	Final
Coeficient de permeabilitate K cm/s	$2\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-8}$	$1\cdot10^{-8}$	$4\cdot10^{-9}$	$5\cdot10^{-10}$	$1\cdot10^{-10}$	$6\cdot10^{-11}$

Tabelul 7.7

Tipul agregatului	Marmură	Calcar	Granit	Gresie silicoasă
Coeficient de permeabilitate K cm/s	$8,0\cdot10^{-11}$	$2,2\cdot10^{-9}$	$7,5\cdot10^{-10}$	$1,7\cdot10^{-9}$

O cauză importantă a difuziei apei o constituie și presiunea osmotică π variabilă în diferite secțiuni ale betonului.

Se știe că pe măsura evoluției procesului de hidratare a cimentului, concentrațiile C ale soluțiilor apoase variază, generînd gradiente de concentrație și în consecință, presiuni osmotice π diferite.

Luînd în considerare legile presiunii osmotice, între C și π există relațiile:

$$\pi = CRT \tag{7.13}$$

$$\frac{\pi_1}{C_1} = \frac{\pi_2}{C_2} = \ldots = \frac{\pi_n}{C_n} = \text{constant} \tag{7.14}$$

Ca rezultat al inegalității presiunii osmotice, există tendința de egalizare a concentrației prin difuzie. Viteza procesului este dată de relația:

$$V = \frac{dv}{dt} = -DS\frac{C_1 - C_2}{x} = DS\frac{dc}{dx} \tag{7.15}$$

în care: $\frac{dv}{dt}$ este viteza de difuzie;

D — coeficientul de difuzie;

S — suprafața de contact între zonele de concentrație C' și C_2;

x — distanța medie dintre zonele de concentrație C' și C_2;

$\frac{dc}{dx} = \frac{C_1 - C_2}{x}$ — gradientul de concentrație.

Se deduce că pe măsură ce avansează hidratarea cimenturilor, diferența de concentrație crește între zonele interioare și exterioare, fapt ce determină accelerarea difuziei apei de la periferie către interior, generînd posibilitatea valorificării mai intensive a potențialului de liant al cimentului.

La cimenturile cu cenușă viteza de hidratare, fiind mai redusă în prima perioadă de întărire, ameliorează și prin acest efect impermeabilitatea betoanelor, întrucît nu se creează gradiente mari de concentrație, iar difuzia se face mai dificil, datorită cantităților mai mari de pori de gel, decît în betoanele fără adaosuri; după părerea noastră problema migrării apei prin betoanele cu adaos de cenușă este mai importantă la aburire și autoclavizare, cînd se creează gradiente mari de temperatură implicînd apariția gradientelor mari de concentrație.

Tratamentele termice influențează migrarea apei creînd structuri eterogene, caracterizate printr-o distribuție neuniformă a porilor și a fisurilor, motiv pentru care betoanele cu cenușă, tratate termic, pot fi concepute mai pregnant ca un sistem microporos și microfisurat.

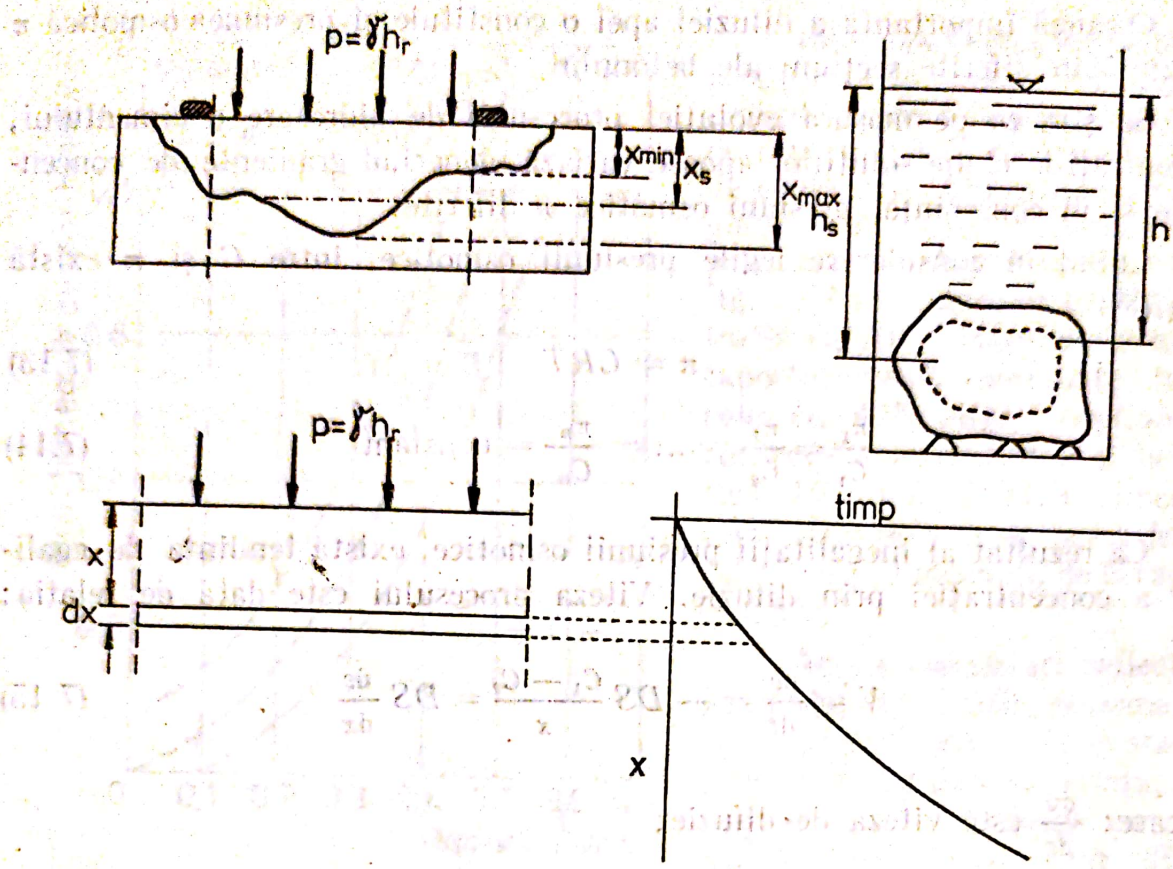


Fig. 7.18

În procesul de difuzie a apei prin beton, un rol important îl are și regimul de curgere care poate fi discontinuu sau permanent. Astfel:

a) *Pentru curgerea discontinuă*, fig. 7.18, se pot scrie relațiile:

— viteza de pătrundere a apei:

$$V = KI^n = K\left(\frac{h}{x}\right)^n = k\left(\frac{p}{\gamma}\cdot\frac{1}{x}\right)^n \tag{7.16}$$

— adîncimea de pătrundere în timp:

$$dx = vdt = K\left(\frac{h}{x}\right)^n dt \tag{7.17}$$

la limită:

$$x^n\, dx = K\, h^n\, dt \tag{7.18}$$

Prin separarea variabilelor și integrare, relația devine:

$$\frac{x^{n+1}}{n+1} + C = K\, h^n\, t \tag{7.19}$$

pentru $n = 0$, $t = 0$, $C = 0$:

$$x^{n+1} = (n+1)\, K\, h^n\, t \tag{7.20}$$

din care:

$$t = \frac{x^{n+1}}{(n+1)} \cdot \frac{1}{K \cdot h^n} \tag{7.21}$$

pentru $h = 1$, formula lui Darcy devine:

$$V = KS \text{ şi } x^2 = 2Kht \tag{7.22}$$

$$x = \sqrt{2Kht} \text{ şi}$$

$$t = \frac{x^2}{2} + \frac{1}{Kh} \tag{7.23}$$

Aceste relaţii permit să se elucideze cinetica de penetrare a apei în beton şi să se deducă coefientul de permeabilitate K.

Pentru determinarea lui K, pe o epruvetă de beton se măsoară adîncimea de pătrundere X_{max}, X_{min}, X_{med}, şi se calculează coeficienţii K_{max}, K_{min}, K_{med}.

Coeficientul K este o caracteristică însemnată pentru evaluarea proprietăţilor betonului, legate de porozitate şi migrarea apei, cu şi fără adaos de cenuşă.

În fig. 7.19 se dă corelaţia lui K pentru beton cu 250 kg ciment/m³, la care s-a introdus 10—20—30—50% cenuşă, ca supliment aditiv la ciment.

Se observă că înlocuirea cimenturilor bogate în C_3S 50%, cu cenuşă pînă la 30%, dă betoane cu impermeabilitate mai ridicată, întrucît cenuşa diminuează volumul porilor capilari formînd pori de gel. De asemenea, s-a remarcat că la betoanele cu cenuşă porii au o distribuţie geometrică mai sinuoasă

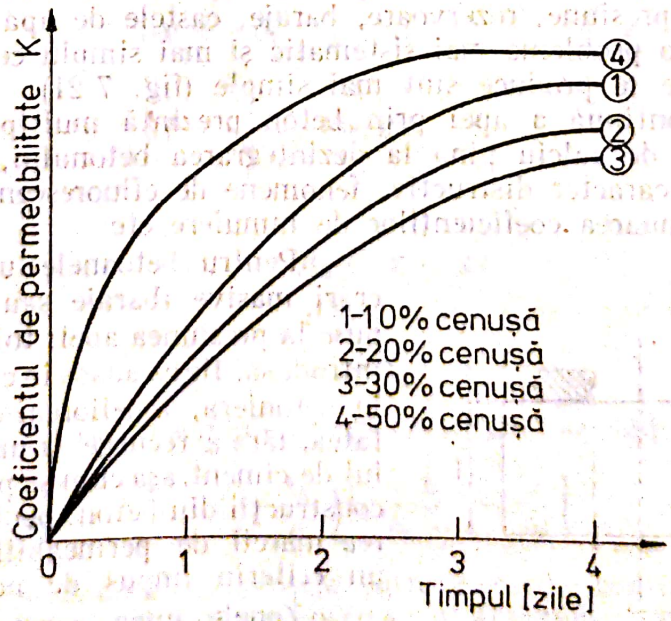


Fig. 7.19

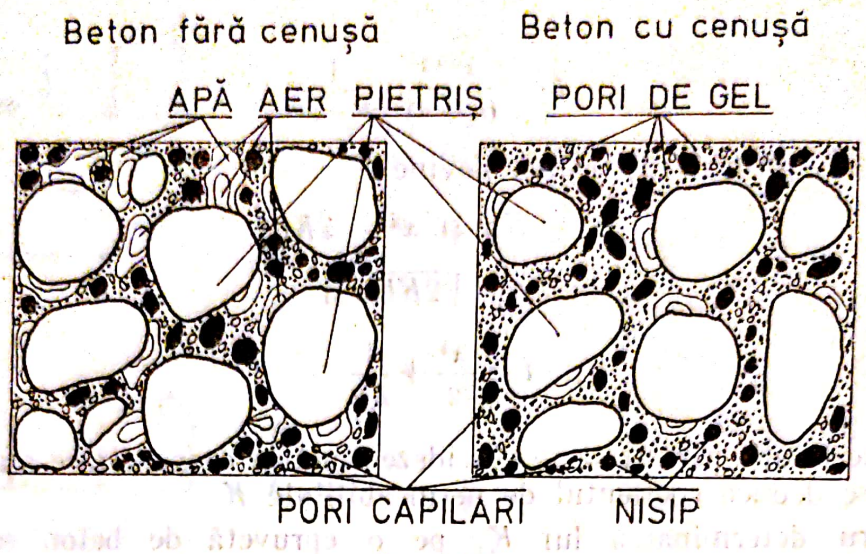


Fig. 7.20

în raport cu betoanele normale (fig. 7.20). Aici intervin și unghiul de racord, tensiunea superficială a soluției apoase și presiunea capilară care variază diferit pe cele două tipuri de beton.

Pentru betonul la care dozajul de ciment a rămas constant și s-a introdus cenușă pînă la 20% se constată o ameliorare a permeabilității, explicată prin efectele convergente, sporirea porilor de gel, diminuarea porilor între agregate și pasta de ciment, o mai uniformă concentrație de hidratare la termeni lungi.

b) *Pentru curgerea permanentă* a apei. Aceasta este tipică pentru anumite construcții de beton caracterizate prin secțiuni subțiri, respectiv secțiuni mari la care apa se găsește sub presiune (prefabricate subțiri, tuburi de canalizare și de presiune, rezervoare, baraje, castele de apă etc.). Cazul în speță constituie o problemă mai sistematic și mai simplu cercetată întrucît condițiile în care se produce sînt mai simple (fig. 7.21).

Curgerea continuă a apei prin beton prezintă multiple dezavantaje: levigarea ionilor de calciu pînă la dezintegrarea betonului, posibilități de schimb ionic cu caracter distructiv, fenomene de efluorescență pe suprafața betoanelor, diminuarea coeficienților de înmuiere etc.

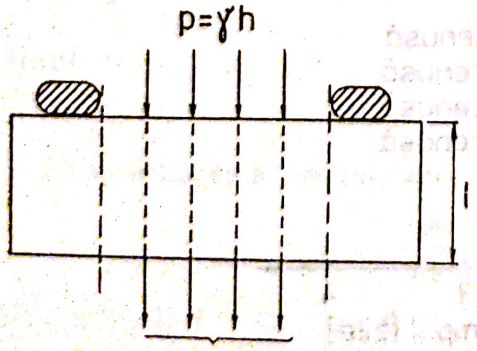


Fig. 7.21

Pentru betoanele utilizate la lucrări masive (baraje sau la elemente expuse la presiunea apei: tuburi etc.) cenușa introdusă, fie ca adaos în ciment, fie direct în betonieră, ameliorează impermeabilitatea, fără a recurge la majorarea dozajului de ciment, așa cum se practică la multe construcții din beton, pentrn care realizarea mărcii de permeabilitate constituie un criteriu impus de normele tehnice.

Zonele unor construcții hidrotehnice funcționează în perioade critice,

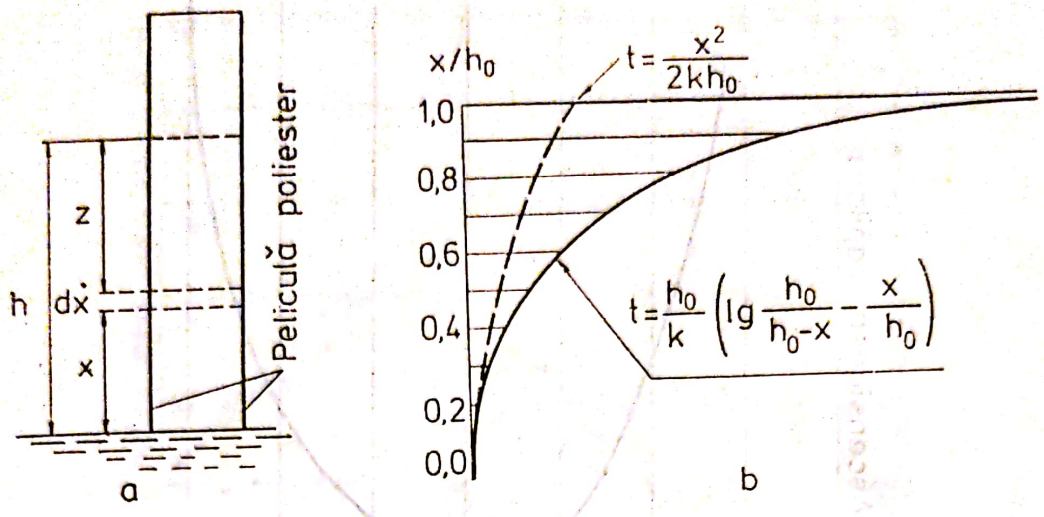


Fig. 7.22

chiar deasupra nivelului maxim al apelor, pentru care ascensiunea şi difuzia capilară este un factor important, întrucît modifică, aşa cum s-a arătat, proprietăţile betoanelor, înscriindu-se în categoria regimurilor nepermanent tratate la punctul a).

Sub acţiunea permanentă a apei (cu sau fără presiune), printr-o serie de construcţii din beton, problema se modifică atît sub raportul consecinţelor asupra proprietăţilor betoanelor, cît şi a tratării fenomenului sub aspect matematic. Pentru rezolvarea problemei se recurge la efectul presiunii unei coloane de apă asupra unui element din beton. (fig. 7.22 *a*).

Distanţa de la care curge apa prin beton este dată de relaţia:

$$dx = v\,dt = KI\,dt = K\,\frac{h_0 - x}{x}\,dt \tag{7.24}$$

$$dt = \frac{1}{K}\cdot\frac{x}{h_0 - x}\,dx \tag{7.25}$$

considerînd:

$$h_0 - x = z$$

$$dx = -\,dz$$

$$x = h_0 - z$$

Prin separarea variabilelor şi integrare se obţine formula finală:

$$t = \frac{h_0}{K}\left[\lg\frac{h_0}{h_0 - x} - \frac{x}{h_0}\right] \tag{7.26}$$

Pentru a deduce diferenţele între cazurile contactului nepermanent (curgere discontinuă) şi contactul permanent al betonului cu apa, în fig. 7.22 *b* se exprimă grafic relaţiile (7.22) şi (7.26) specifice celor două situaţii.

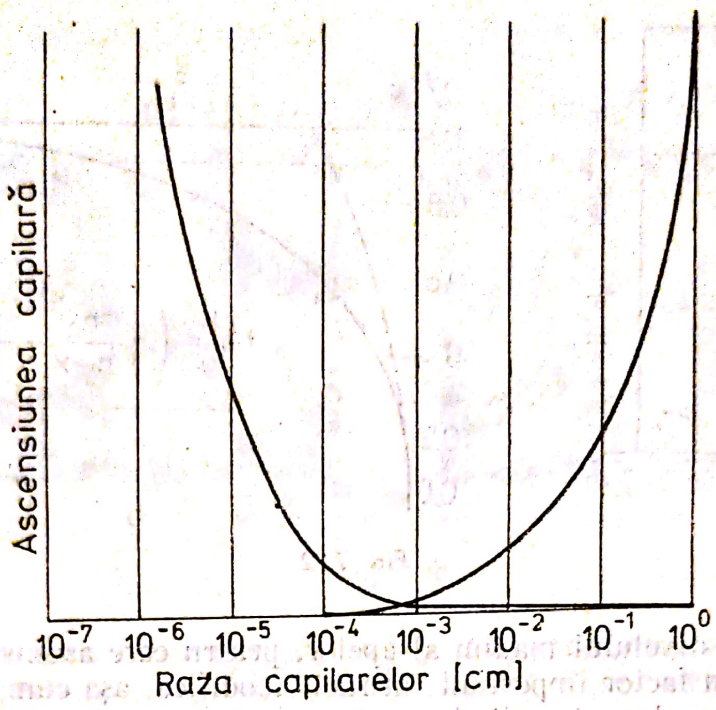


Fig. 7.23

Se deduce că sub efectul contactului permanent cu apa, caz în care implicit se manifestă și presiunea hidrostatică, permeabilitatea efectuează majorarea porilor și în consecință crește.

Pentru cazul în care presiunea hidrostatică este redusă, permeabilitatea este controlată în special de ascensiunea capilară, care este dependentă de dimensiunea porilor (fig. 7.23). Se observă că ascensiunea capilară tinde să se anuleze pentru porii cu dimensiuni mai mari decît 10^{-2} cm. Aceste aspecte teoretice sînt esențiale pentru elucidarea interdependenței dintre structura betonului și unele fenomene ca: permeabilitate, gelivitate, atacul chimic etc.

Totodată se evidențiază caracteristicile diferite ale betoanelor cu adaos de cenușă în funcție de raportul ciment/cenușă, întrucît scade porozitatea capilară cu creșterea pînă la 20—30% a adaosului de cenușă. Această cantitate de cenușă se dovedește a fi optimă, generînd o ameliorare a caracteristicilor de rezistență și durabilitate a betonului cu adaos în raport cu cel obișnuit. De aici se poate deduce buna concordanță între aspectele teoretice și cele practice referitoare la efectul adaosului de cenușă asupra betoanelor.

Permeabilitatea betonului se determină după mai multe metode, ca de exemplu: adîncimea de adsorbție, respectiv penetrația apei la o anumită presiune, coeficientul lui Darcy k, presiunea maximă la care apa străbate integral o probă de beton etc.

În ceea ce privește testul de adsorbție se aplică pe eprubete pînă la saturare cu apă (greutate constantă) sub efectul presiunii. În acest mod se poate estima și volumul porilor accesibili apei. În fig. 7.24 pe baza testului de adsorbție [7.22] se prezintă adîncimea de penetrare a apei în timp, pentru betoane cu un dozaj de ciment de 200 și 350 kg/m³ fără și cu adaos de 30% cenușă. Se constată că adaosul de cenușă pînă la 30% la dozaje de 350 kg/m³

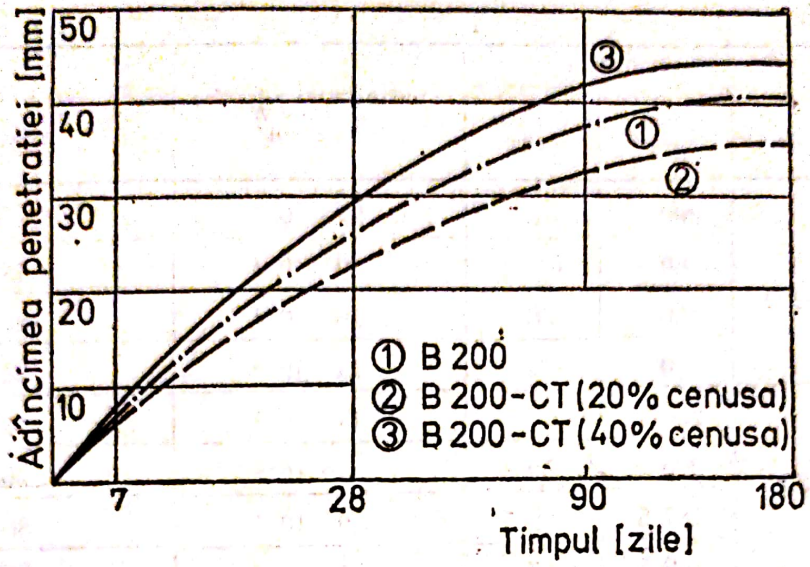


Fig. 7.24

ameliorează impermeabilitatea, în timp ce pentru dozaje de 200 kg/m³, impermeabilitatea este influenţată negativ. Explicaţia constă în faptul că în ultimul caz rămîne o mai mare cantitate de cenuşă nelegată în reacţia $Ca(OH)_2$ cu formare de hidrosilicaţi şi în consecinţă creşte porozitatea capilară. Cercetările efectuate de INCERC [7.21] pe betoane cu dozaje de ciment de 300 kg/m³ la care s-a substituit 15—30% din greutatea lor cu cenuşă, indică o adîncime de pătrundere a apei la 4 at. egală cu 3—6 cm.

Aceste date confirmă că la substituirea cimentului cu cenuşă permeabilitatea creşte aproximativ liniar cu adaosul de cenuşă.

La rezultate similare cu ale noastre şi ale INCERC a ajuns şi Elfert [7.23] care, experimentînd betoane cu dozaje de 240 kg/m³ de ciment portland, ajunge la concluzia că prin substituirea a 30% din ciment cu cenuşă permeabilitatea creşte. O scădere a permeabilităţii s-a obţinut prin adaosul de 30% cenuşă la acelaşi dozaj de ciment.

Cercetări sistematice privind efectul adaosului de cenuşă asupra permeabilităţii betoanelor au fost efectuate de Y. Gonell [7.24], care a cercetat trei tipuri de betoane confecţionate cu dozaje de ciment de 200, 250, 300 kg/m³ şi cu agregate de granulometrie constantă care se încadrează în normele ISO. Pentru fiecare compoziţie de beton a substituit 20—25—30% ciment cu cenuşă, modificînd raportul *A/C* pentru constanţa lucrabilităţii. Determinările au fost efectuate pe probe cilindrice la vîrsta de 60 zile. Ca indice al permeabilităţii tăţii s-a folosit coeficientul lui Darcy (K_{60}), m³/m². an. (tabelul 7.8).

Pentru a avea un criteriu mai direct de comparaţie, în acelaşi tabel, noi am introdus variaţia procentuală a lui K_{60}, considerînd ca probe de referinţă betoanele fără adaos.

Aşa cum era de aşteptat substituirea cimentului cu cenuşă determină o creştere a coeficientului de permeabilitate. Creşterile sînt mai evidente cu sporirea cantităţilor de cenuşă.

Tabelul 7.8

Sreia nr.	Cenuşa %	Dozajul în liant			Coeficientul de permeabilitate K_{60} m³/m²/an	Scăderea procentuală a coeficientului de permeabilitate K_{60}
		Total kg/m³	Ciment kg/m³	Cenuşă kg/m³		
1	0	200	200	0	22×10^{-4}	0
2	20		160	40	10×10^{-4}	13,6
3	25		150	50	16×10^{-4}	27,3
4	35		130	70	13×10^{-4}	36,3
5	0	250	250	0	14×10^{-4}	0
6	20		200	50	7×10^{-4}	50
7	25		187,5	62,5	$1,9\times10^{-4}$	86
8	35		162,5	87,5	$1,5\times10^{-4}$	89,2
9	0	300	300	0	12×10^{-4}	0
10	20		240	60	2×10^{-4}	83
11	25		225	75	$1,75\times10^{-4}$	85,4
12	35		195	105	$1,5\times10^{-4}$	87,5

În fig. 7.25 se prezintă variaţia cantităţii de apă absorbită de o probă de beton cu 25% cenuşă. Se constată o absorbţie liniară pînă la aproximativ 40 ore, apoi logaritmică pînă la 140 ore, după care tinde să se amortizeze. În raport cu probele de beton fără cenuşă absorbţia este mai rapidă şi mai mare datorită hidrofiliei cenuşii.

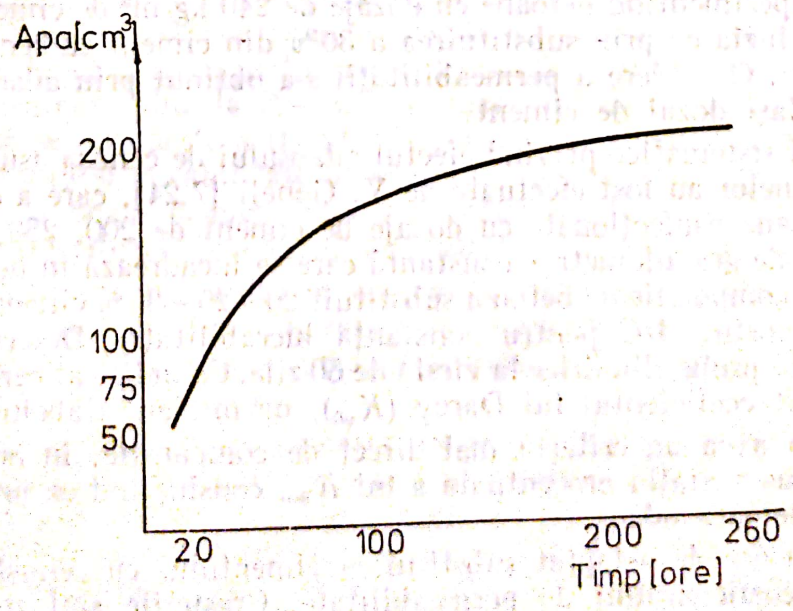


Fig. 7.25

În Laboratorul central al M.C. Ind. [7.36], s-a studiat recent efectul adaosului de cenușă asupra impermeabilității, estimată prin gradul de impermeabilitate P_n^m (n = trepte de presiune normată, m = adîncimea de pătrundere). S-a utilizat cenușă de electrofiltre de la CTEIșalnița (Stas 8819/80) ciment Pa, agregate din rîu omologate (0/31). Au fost calculate compoziții pentru mărcile B.150, B.200 și B.250 cu și fără adaos suplimentar de cenușă. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 7.9 de unde se deduce că efectul adao-

Tabelul 7.9

Nr. crt.	Marcă beton proiectat	Compoziția betonului				A/L	Densitate aparentă kg/m³	R_c daN/cm²
		Agregate 0/31 kg/m³	Dozaj liant		Apă l/m³			
			Ciment (c) kg/m³	Cenușă (t) kg/m³				
1	5 150	1 920	253	—	185	0,73	2 490	209
2	B 150—CT	1 810	240	100	200	0,58	2 400	234
3	B 200	1 890	289	—	185	0,64	2 490	250
4	B 200—CT	1 780	260	100	205	0,56	2 400	265
5	B 250	1 860	325	—	185	0,56	2 470	284
6	B 250—CT	1 730	295	100	210	0,53	2 390	292

Obs.: Lucrabilitatea $L = 2 - 4$

sului de cenușă este mai pregnant pentru betoanele de marcă B.150, devenind nesemnificativ pentru B.250. Creșterea însemnată a impermeabilității pentru mărcile mai reduse cu adaos de cenușă este importantă pentru betoanele de fundații, hidrotehnice etc.

În general rezultatele încercărilor privind efectul adaosului de cenușă la betoane arată o comportare diferită în funcție de modul cum este utilizată cenușa, ca adaos suplimentar sau ca substituent de ciment, fapt de care trebuie ținut seama în practică.

Permeabilitatea betonului depinde de mai mulți factori:

— natura mineralogică a cimenturilor;
— raportul dintre ciment și cenușă;
— dozajul de ciment;
— raportul apă/ciment;
— modul de compactare;

Este recomandabil ca pentru obținerea betoanelor cu un grad ridicat de impermeabilitate (P12 — P25), în special pentru lucrărle hiidrotehnice, să se utilizeze cimentări alitice cu adaosuri directe de cenușă în beton pînă la 25% și punerea în operă prin revibrare [7.25].

7.4.2. Gelevitatea betoanelor cu adaos de cenușă

7.4.2.1 **Generalități.** Una dintre caracteristicile negative, care limitează extinderea folosirii betonului cu adaos de cenușă, este comportarea nesatisfăcătoare la gelevitate.

Cauzele care determină diminuarea rezistențelor și a modulilor de elasticitate la gelevitate sînt multiple, fiind în strînsă dependență de raportul scăzut între porozitatea aparentă și porozitatea totală, volumul mare de pori capilari, absorbția și difuzia capilară, diminuarea aderenței între piatra de ciment-cenușă-agregat, incompatibilitatea cimentului cu agregatele, coeficienții de înmuiere indicați, rezistențe la întindere diminuate, tendință de fisurare etc. Acești factori se pot manifesta simultan sau parțial, cu efecte mai mult sau mai puțin pregnante. Nu putem fi de acord cu concepția unilaterală exprimată de unii autori conform căreia rezistența la gelivitate a betoanelor cu adaos de cenușă este influențată esențial de modificarea interacțiunii dintre pereții porilor și apa din pori, în procesul evolutiv de înghet.

După opinia noastră comportarea la gelivitate a betoanelor, fie cu adaos la cimenturile mixte, fie ca adaos direct la preparare, este mai complexă și neelucidată în totalitatea aspectelor, întrucît în unele situații se manifestă convergent, iar în altele contradictoriu. În fond, gelevitatea depinde de mai mulți parametrii corelați cu tipul și dozajul de ciment, caracteristicile fizico-mecanice și chimice ale cenușii, natura agregatelor, raportul *A/C*, vîrsta betonului și gradul de saturare cu apă în momentul înghețului, viteza de transformare lichid-solid-lichid a apei, condițiile de întărire lentă sau accelerată prin tratamentele termice obișnuite sau speciale. Cunoscînd factorii de care depinde gelevitatea betoanelor cu adaos de cenușă se poate interveni încă din momentul preparării și al întăririi în direcția ameliorării ei, ajungînd ca în anumite circumstanțe valorile să depășească chiar rezistențele la înghet-dezgheț ale betonului cu ciment fără adaos.

O importanță majoră privind evaluarea rezistenței la gelevitate o are rezistența la întindere a betonului sub efectul cumulat al solicitărilor mecanice și al eforturilor interioare generate de majorarea de volum la solidificarea apei. În favoarea opiniei noastre, pledează pierderea de rezistență și greutate sub efectul cristalizării unor săruri în structură betonului.

În ambele situații, procesul de degradare a structurii de rezistență începe în momentul în care tensiunile interne menționate sînt la limită sau depășesc valorile rezistențelor la întindere. Teoretic se consideră că betoanele cu cenușă, analog cu betoanele obișnuite, nu sînt periclitate de gelevitate, dacă absorbția de apă după volum în momentul solidificării nu depășește 80% din porozitatea capilară.

Din totalitatea tipurilor de pori existenți în structura betonului, porii capilari din piatra de ciment și agregate, fiind saturați cu apă, în general influențează în mod hotărîtor rezistența la gelevitate. Porii de gel, din cauza dimensiunilor foarte reduse, rețin puternic apa și frînează ascensiunea și difuzia, diminuînd totodată punctul de înghet sub —15°C.

7.4.2.2. **Criterii noi de evaluare a rezistenţei la gelevitate.** Pentru a obţine rezultate concludente, rezistenţa la gelevitate trebuie evaluată după criteriul concordanţei mai multor caracteristici:

— diminuarea rezistenţelor la compresiune;

— diminuarea modulului dinamic de elasticitate;

— variaţia decrementului logaritmic, δ, a amortizării oscilaţiilor ultrasonice. Întrucît primele trei criterii sînt cunoscute, fiind standardizate, ne vom referi pe scurt la metoda decrementului logaritmic mai adecvată pentru betoanele cu cenuşă. Decrementul logaritmic se calculează cu relaţia:

$$\delta = \frac{\lg \alpha n + 1}{N + \lg \alpha n} \tag{7.27}$$

în care: N = numărul vibraţiilor ultrasonice înregistrate;

α_n; α_{n+1} = amplitudinea vibraţiilor pentru care se calculează decrementul logaritmic.

După opinia noastră [7.26], pentru betoanele cu cenuşă, avînd în vedere caracterul reologic mai plastic la solicitări mecanice în comparaţie cu betoanele obişnuite, metodele bazate pe măsurarea atît pe decrementul logaritmic, cît şi pe modulul dinamic de elasticitate, sînt mai indicate întrucît reflectă mai exact caracteristicile structurale. Decrementul logaritmic se mai poate deduce şi prin măsurarea lăţimii benzii de rezonanţă a vibraţiilor ultrasonice.

$$\delta = \frac{\pi \sqrt{3}\,(f_2 - f_1)}{3 f_0} \tag{7.28}$$

$$\delta = 1{,}81 \frac{f_2 - f_1}{f_0} \tag{7.29}$$

unde: f_0 este frecvenţa proprie de rezonanţă a probei;

f_1, f_2 sînt frecvenţele pentru care amplitudinile de vibraţie ultrasonică α_1 şi α_2 devin 1/2 din α_{max}. În alternativa folosirii ultimei relaţii, se impune o restricţie referitoare la imposibilitatea coborîrii curbei de rezonanţă sub o anumită valoare limită pentru betoanele cu procent ridicat de cenuşă.

Pentru simplificarea evaluării comportării la gelevitate, prin metoda determinării modulului dinamic de elasticitate sau a decrementului logaritmic după n cicluri de îngheţ-dezgheţ, conform relaţiilor: $\frac{E\,dag}{E\,do}$, respectiv $\frac{\delta_{ng}}{\delta_0}$, se consideră mai adecvate întrucît betonul cu adaos de cenuşă este un material eterogen polifazic, cu un caracter reologic complex elasto-vîscos-plastic.

7.4.2.3. **Influenţa conţinutului şi a cantităţii de cenuşă asupra rezistenţei la gelevitate.** Dnpă cercetările [7.27 7.28], un efect important asupra comportării la gelevitate îl au pierderile la calcinare şi granulaţie (suprafaţa specifică) a cenuşii alături de cantitatea de cenuşă introdusă în beton. Se consideră greşită afirmaţia din unele lucrări conform căreia betoanele cu adaos de cenuşă pînă la 15% devin sensibile la gelevitate. După opinia noastră,

problema este mai complicată, în sensul că, dacă cenușa posedă pierderi, la calcinare, mari și o suprafață specifică mică (granulație grosieră) diminuarea structurii de rezistență chiar la adaosuri de 10—15% cenușă nu poate fi neglijată. Este explicabil faptul că sporirea cantității de cenușă, fie ca adaos direct în betoane, fie prin intermediul cimenturilor mixte, să determine o scădere mai accentuată a rezistențelor la gelivitate.

Cercetările făcute de Lühr [7.27] au permis să se elucideze unele aspecte legate de influența mai multor caracteristici ale cenușilor asupra rezistențelor la gelivitate. Încercările au fost efectuate pe betoane de compoziție ciment-agregat 1:3 cu adaos de cenușă 20%. În fig. 7.26 se prezintă influența granulației cenușii asupra gelivității, luînd drept criteriu de evaluare frecvențele de rezonanță ale ultrasunetelor pe probe expuse la gelivitate și pe probe martor conservate în apă.

În fig. 7.27 se prezintă și granulozitatea cenușilor utilizate, cum și temperaturile și duratele ciclurilor de gelivitate, iar în tabelul 7.10 se dă suprafața specifică și pierderile la calcinare a cenușilor respective. Rezultă că probele din beton fără cenușă înregistrează o scădere foarte lentă în funcție de numărul de cicluri de gelivitate, în timp ce probele cu adaos de 20% cenușă se comportă diferit la gelivitate și anume cele cu adaos de cenușă fină manifestă o sensibilitate accentuată la primele cicluri de gelivitate

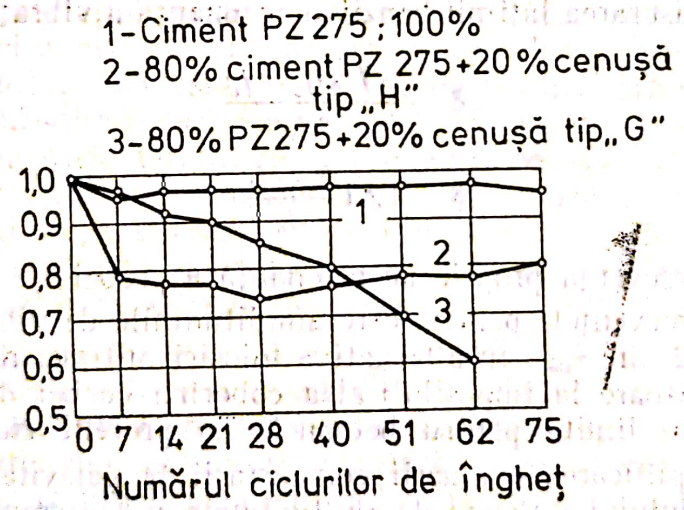


Fig. 7.26

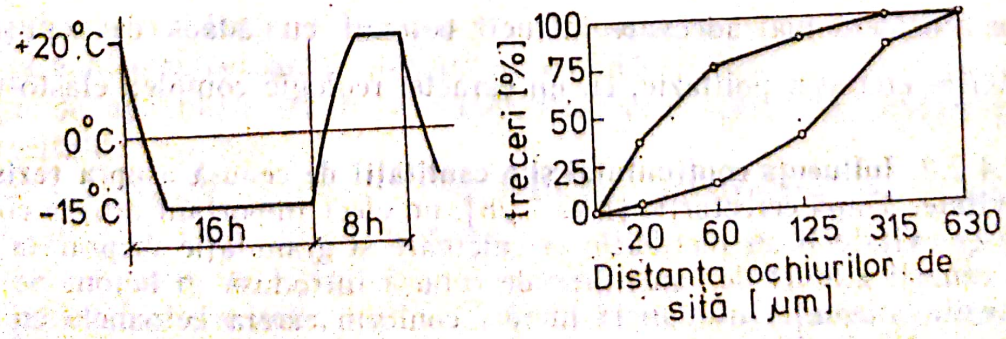


Fig. 7.27

ca apoi fenomenul să se atenueze, tinzînd înspre amortizare, în funcție de numărul de cicluri, la probele cu cenușă grosieră scăderea este aproape preponderentă cu numărul de cicluri ajungînd la distrugerea totală. Explicarea comportării diferențiate constă în faptul că la betoanele cu cenușă grosieră nu s-a putut manifesta eficient efectul aportului hidraulic al cenușii, în timp

Tabelul 7.10

Cenușă zburătoare	Suprafața specifică cm²/g	Pierderea la calcinare
G	nedeterminat	9,4
H	4 150	10,0

ce la betoanele cu adaos de cenușă fină efectul hidraulic este pregnant ameliorînd structura de rezistență și implicit comportarea la gelivitate. De asemenea, granulele mari de cenușă greu acționabile constituie puncte și zone de minimă rezistență în structura betonului atît prin natura lor, cît și prin absorbție și umflare.

Influența pierderilor la calcinare a cenușii asupra gelivității s-a studiat pe betoane fine cu 10—20% adaos de cenușă (fig. 7.28). Curbele frecvențelor de rezonanță relativă arată clar că rezistențele la gelivitate scad cu creșterea cantității de cenușă de la 10—20% suficient de mult, ajungînd în unele situații la degradare. Un efect profund defavorabil asupra gelivității îl au pierderile de calcinare ridicate. Explicația constă în faptul că pierderile de calcinare, provenind din granule insuficient arse de cărbune, posedă o capacitate de absorbție mare de apă, cu un coeficient de înmuiere ridicat și o mărire de volum care converg spre diminuarea pregnantă a rezistenței, în special la întindere și deci, implicit, a scăderii rezistenței la gelivitate. Efectele degradării sînt cu atît mai mari cu cît betonul are un grad de saturație cu apă mai ridicat și o maturizare mai redusă în momentul gelivității. În practică, trebuie să se țină seama de acești factori (conținutul de cenușă, pierderile la calcinare ,finețe), tabelul 7.9, care nu au fost luați în considerație întotdeauna, creînd situații imprevizibile în utilizarea betoanelor cu adaos de cenușă. În cazul folosirii cenușii ca adaos direct în betonieră, rezistențele la gelivitate sînt mai reduse datorită probabil unei omogenități a amestecului și a dificultății de punere în evidență a efectului hidraulic, diminuat la vîrste tinere datorită suprafeței sticloase a granulelor de cenușă.

Diminuarea raportului *A/C* prin adaosul direct de cenușă nu a putut exprima integral efectele negative menționate.

Pentru a avea o imagine clară asupra comportării cenușilor românești la gelivitate, s-au efectuat încercări [7.29] utilizîndu-se cenuși de la CTEIșalnița, Rovinari și Mintia prin adaos direct la prepararea betoanelor. Experimentările s-au făcut pe un beton de marcă B.250, cu agregate de rîu, de consistență slab plastică, la care s-a introdus cenușă în proporție de 15%, 30% și 40%. Pentru betoanele cu 15% cenușă s-au obținut mărci de gelivi

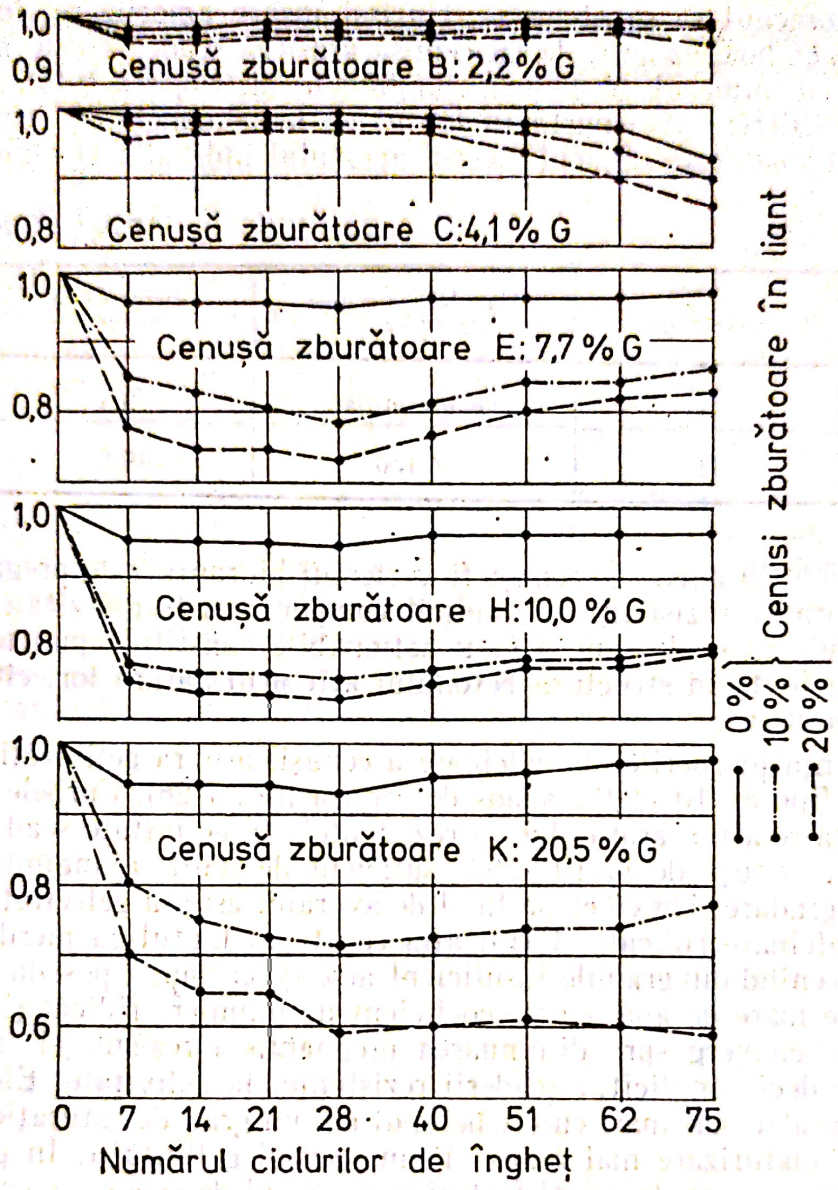


Fig. 7.28

tate de G150, în timp ce pentru cele cu 30% și 40% adaos de cenușă, mărcile au scăzut la G.100, respectiv G.50. În încercările unde s-a căutat să se înlocuiască 15% din ciment prin adaos de cenușă direct în betonieră, rezultatele nu au dat diferențe mari față de cazul precedent. Se consideră că pentru betoanele hidrotehnice este mai rațional să se utilizeze cenușa ca adaos direct în betonieră, iar cantitățile de cenușă să nu depășească 15—20%, în cazul păstrării constante a dozajului de ciment, respectiv 10—15% în cazul reducerii consumului de ciment în aceeași proporție. Cenușile de la CTE. Mintia, avînd un coeficient de înmuiere și pierderi la calcinare mai reduse și o formă sferică sticloasă mai accentuată, se comportă mai bine în betoanele supuse la gelivitate. Este posibil ca în acest caz să se intervină și pierderile la calcinare mai reduse și suprafața specifică mai ridicate a acestora, fapt ce le avantajează față de cenușile de la Rovinari șiIșalnița.

Studiile [7.36] efectuate pe betoane cu cenuşi, de Işalniţa de compoziţie redată în (tabelul 7.9) au scos în evidenţă influenţa negativă asupra rezistenţei la gelivitate a unor factori legaţi de calitatea cenuşii, cum sînt: conţinutul în cărbune, fineţea de măcinare, %, MgO etc.

În alternativa atingerii, respectiv depăşirii limitelor prevăzute în STAS 8819/80, efectul negativ al acestor factori este aditiv, determinînd o scădere sensibilă la gelivitate a betoanelor cu adaos de cenuşă pe 20%.

7.4.2.4. **Influenţa compoziţiei mineralogice a cimenturilor asupra rezistenţei la gelevitate.** În cercetările noastre [7.20] s-au studiat betoane cu adaos de 15—30% cenuşă, iar ca lianţi cimenturile feroportland alitice ($C_3S = 62\%$, $C_3A = 5\%$) şi portland obişnuit ($C_3S = 45\%$, $C_3A = 14\%$). Adaosul de cenuşă de Işalniţa s-a făcut atît direct în betonieră cît şi la măcinarea clincherelor respective pentru obţinerea de cimenturi mixte.

S-au constatat următoarele:

— betoanele executate cu ciment portland alitic şi cu adaos, 15% cenuşă, fie la măcinarea clincherului, fie direct la prepararea betonului, nu sînt afectate sensibil cu adaosul de cenuşă. Acest lucru se datoreşte rezistenţei ridicate la gelivitate a componentului C_3S şi a cantităţii reduse de C_3A, component sensibil la gelivitate. După cum s-a sesizat şi în [7.30, 7.31] sensibilitatea mare la gelivitate a C_3A este rezultatul formării cu ghipsul, introdus pentru reglarea timpului de priză, a complexului $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ cu mărire de volum şi în consecinţă, cu efecte negative asupra gelivităţii;

— betoanele cu 30% adaos de cenuşă, executate cu ciment alitic, se comportă mai bine la gelivitate la 28 zile în cazul cînd cenuşa s-a utilizat în cimentul mixt, în timp ce pentru cele încercate la 90 de zile o comportare superioară prezintă betoanele cu adaos direct la preparare. Comportarea diferită la gelivitate, în funcţie de modul cum se introduce cenuşa, se explică prin faptul că la utilizarea directă în betonieră se manifestă efectul de ameliorare a lucrabilităţii, implicit reducerea raportului *A/C* şi efectul activităţii hidraulice care se face simţit la vîrste înaintate, mai ales pentru cimentul alitic care furnizează cantităţi sporite de $Ca(OH)_2$ la hidratare.

Betoanele cu ciment portland obişnuite, cu adaos de cenuşă, în toate cazurile, prezintă rezistenţe la gelivitate mai scăzute, ca rezultat al conţinutului mai redus în C_3S faţă de cimentul alitic.

7.4.3. Coroziunea betoanelor cu adaos de cenuşă

Pentru stabilirea domeniilor de folosire a betoanelor cu adaos de cenuşă este necesară elucidarea comportării lor la coroziunea diverşilor agenţi chimici. În anumite cazuri, dat fiind multitudinea de compuşi chimici cu care vine în contact betonul, unele substanţe pot acţiona convergent sau divergent. Ţinînd seama de diversitatea acţiunilor corozive asupra betoanelor în general, inclusiv a celor cu adaos de cenuşă, se va trata problema coroziunii în dependenţă de clasificarea pe trei tipuri propusă la colectivul de la Praga [7.32].

În majoritatea situaţiilor, asupra construcţiilor din beton pot acţiona simultan mai multe tipuri de coroziune, dintre care unul sau două au efecte preponderente.

7.4.3.1. **Tipul I de coroziune.** Pentru acest tip de coroziune, întrucît este generat de dizolvarea și levigarea $Ca(OH)_2$ sub acțiunea apei [7.33], o mare importanță prezintă cantitatea liberă de Ca din betonul obișnuit care este mai mică în betonul cu adaos de cenușă. Se estimează că la vîrsta de 2—3 luni, în dependență de tipul și dozajul de ciment, betonul obișnuit posedă 15—18% $Ca(OH)_2$.

În contact cu apele dulci (duritate <8° germane), efectul de dizolvare și levigare a $Ca(OH)_2$ este dependent de viteza de filtrare V a apei prin beton conform relației:

$$V = \frac{\alpha \Phi \Delta P}{16 \cdot \eta \cdot \gamma \cdot b} \tag{7.30}$$

în care: α este porozitatea betonului;
Φ — diametrul mediu al porilor;
ΔP — diferența de presiune între fețele betonului expus filtrării;
η — vîscozitatea apei la filtrare;
γ — coeficient de corecție în funcție de secțiunea porilor.
b — grosimea elementului de beton prin care se filtrează apa;

Pentru diminuarea coroziunii, trebuie acționat asupra factorilor structurali α, Φ, γ din relația (7,30). La betoanele cu adaos de cenușă, întrucît scade concentrația de $Ca(OH)_2$ liber prin reacția cu SiO_2 și Fe_2O_3 cu formare de hidrocomponenți gelici, se diminuează porozitatea capilară inclusiv diametrul porilor. Aceste modificări structurale diminuează viteza de filtrare a apei determinînd creșterea rezistenței la coroziune.

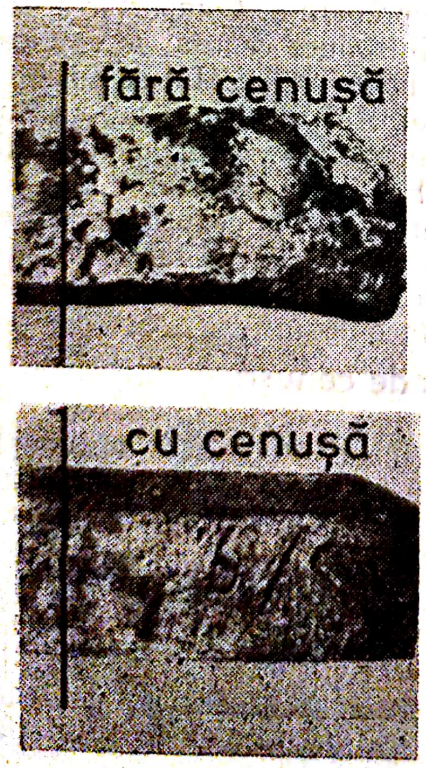


Fig. 7.29

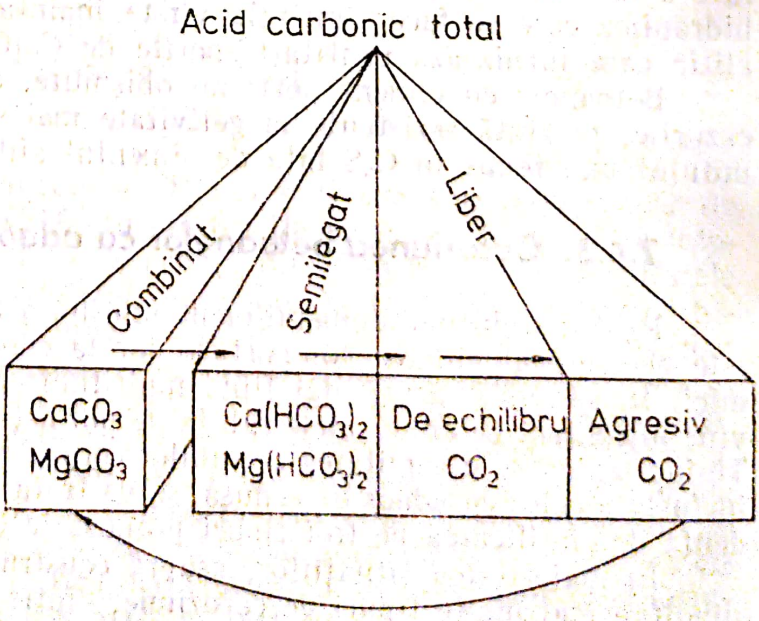


Fig. 7.30

Efectul adaosului de cenuşă se manifestă mai pregnant pentru betonul cu ciment la care C_3S C_2S, întrucît la hidratare rezultă cantităţi sporite de $Ca(OH)_2$ care reacţionează cu SiO_2 şi Al_2O_3, diminuînd bazicitatea şi porozitatea capilară.

O confirmare a acestei teze este prezentată în fig. 7.29 din care rezultă că betoanele cu adaos de cenuşă sînt mai rezistente la coroziune.

7.4.3.2. **Tipul II de coroziune.** Acest tip de coroziune este generat de acţiunea CO_2 şi a substanţelor care dau reacţii de dublu schimb cu $Ca(OH)_2$. În apă CO_2 poate coexista sub mai multe forme (fig. 7.30), însă coroziunea este generată numai de CO_2 agresiv (cazul CO_2 liber $>CO_2$ echilibru) care reacţionează cu $Ca(OH)_2$ din beton pînă la faza de $Ca(HCO_3)_2$ solubil. Efectul succesiv al CO_2 asupra betonului este reprezentat în fig. 7.31.

La betoanele cu adaos de cenuşă, dat fiind scăderea conţinutului de $Ca(OH)_2$ prin interacţiile $Ca(OH)_2$ prin interacţiile cu SIO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, acţiunea de coroziune cu CO_2 agresiv este mult diminuată. La scăderea efectului corosiv contribuie şi formarea de geluri de tip C SH , $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ care măresc porozitatea gelică şi colmatează porii capilari, reducînd atît absorţia, cît şi difuzia capilară a apelor carbonice [7.33].

La structurile din beton, de pe platformele industriale chimice, s-au sesizat cazuri de agresivităţi datorită acţiunii HNO_3 şi HCl asupra $Ca(OH)_2$, cu formare de $Ca(NO_3)_2$ şi $CaCl_2$ solubili. Coroziunea acizilor asupra betoanelor depinde de mai mulţi factori ca: viteza de dizolvare, coeficientul de difuzie al soluţiilor acide, tipul de ciment etc.

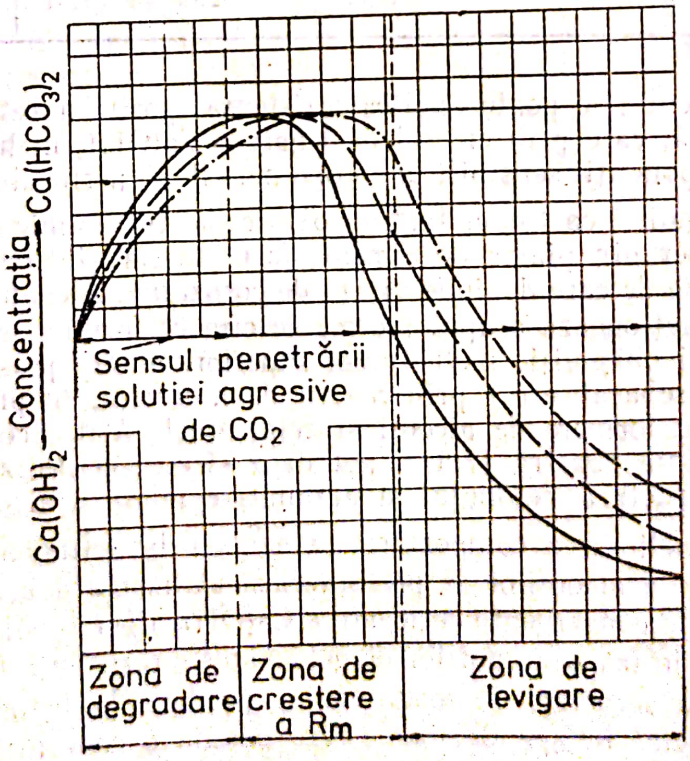


Fig. 7.31

Betoanele cu adaos de cenuşă posedă o rezistenţă sporită la atacul chimic al acizilor (tabelul 7.11). Fenomenul se explică prin faptul că soluţiile acide acţionează în prima etapă asupra $Ca(OH)_2$ liber din beton; după epuizarea acestuia se declanşează descompunerea lentă a hidrocomponenţilor de calciu prin dizolvarea şi levigarea $Ca(OH)_2$. Hidrocomponenţii sînt cu atît mai instabili cu cît posedă un conţinut mai ridicat de PaO. Ţinînd seama de

Tabelul 7.11

Concentraţia acidului	Denumirea cimentului	Canitiatea de hidroxid de calciu dizolvat, exprimat în CaO mg/l			Concentraţia totală a CaO mg/l	Cantitatea totală de CaO dizolvat mg/l	Viteza de distrugere pe unitatea de suprafaţă mgCaO
		Hidrat	Carbonat	Sulfat			
*p*H=2	Ciment portland	—	—	—	—	—	1
*p*H=2	Ciment portland cu 20% adaos de cenuşă	—	—	—	—	—	0,94
*p*H=4	Ciment portland	65,43	29,94	2,65	89,02	146,06	0,19
*p*H=4	Ciment portland cu 20% adaos de cenuşă	34,02	15,70	2,65	52,37	79,71	0,11

aceste considerente, se poate explica rezistenţa sporită a betoanelor cu adaosurile de cenuşă, care prin efectul de legare a $Ca(OH)_2$ în hidrogeluri, diminucă atît componenţii sensibili la coroziune, cît şi permeabilitatea capilară.

Acizii organici ca tonic, tartric, oxalic, acetic, humic etc. reacţionează cu $Ca(OH)_2$ liber din piatra de ciment, formînd sărurile respective cu solubilităţi variabile de care depinde viteza de coroziune. Alcoolii (metilic, etilic, propilic etc.) acţionează asupra pietrei de ciment formînd alcolaţi de calciu solubili. Esterii obişnuiţi, inclusiv cei superiori de tip plastifianţi (dibutilftalaţi, tributilsebacat etc.) prin reacţii de hidroliză, în prezenţa $Ca(OH)_2$, se saponifică cu formare de alcooli şi acizi graşi. Atît alcoolii cît şi acizii graşi, după opinia noastră [7.37], pot da 2 efecte: cristalizarea unor săruri complexe în structura betonului şi acţiunea comună a alcoolilor.

Pentru ameliorarea comportării betoanelor la acţiunea corozivă a acizilor organici şi a alcoolilor se preconizează utilizarea adaosului de cenuşă, care, prin efectele convergente de legare a $Ca(OH)_2$ liber şi scăderea volumului porilor capilari în favoarea porilor de gel, măreşte rezistenţa la atacul chimic.

Coroziunea sărurilor de magneziu se produce la betoanele care funcţionează în special în apa de mare, care posedă o concentraţie ridicată de clorură şi sulfat de magneziu. Între $MgCl_2$ şi $Ca(OH)_2$ din beton se produce

o reacţie de dublu schimb ionic cu două efecte negative: diminuarea structurii de rezistenţă datorită înlocuirii $Ca(OH)_2$ cu $Mg(OH)_2$ de rezistenţă scăzută şi mărire de volum.

Şi pentru această coroziune, betoanele cu adaos de cenuşă posedă o rezistenţă superioară în raport cu cele obişnuite. Acest fapt se explică, de asemenea, prin diminuarea cantităţii de $Ca(OH)_2$ prin reacţia cu componenţii cenuşii, cu efectele favorabile cunoscute.

S-a dedus că betoanele posedă o rezistenţă maximă la coroziune prin utilizarea unui ciment cu C_3S 50% şi C_3A mai puţin de 8% şi un adaos de cenuşă de 20—30%.

7.4.3.3. **Coroziunea generată de soluţiile bazice şi de apele freatice.** Întrucît betoanele cu adaos de cenuşă vor căpăta o mare utilizare pentru construcţii hidrotehnice, tuburi de canalizare, construcţii industriale, fundaţii pentru drumuri, aeroporturi etc., se impune elucidarea comportării la acţiunea corosivă a apelor freatice şi a soluţiilor bazice industriale.

Apele freatice pot avea un caracter bazic, neutru sau acid, al căror *p*H este în funcţie atît de natura rocilor şi sărurilor cu care vine în contact, cît şi a apelor industriale care se infiltrează în terenuri.

Coroziunea soluţiilor bazice şi a apelor freatice depinde de valoarea *p*H, temperatura, vîrsta, compoziţia, durata de contact etc. Betoanele cu adaos de cenuşă sau cu alte adaosuri hidraulice cu sensibilitate mai scăzută la atacul soluţiilor bazice, datorită conţinutului mai scăzut în $Ca(OH)_2$ şi porozităţii capilare ameliorate. La piatra de ciment cu conţinut ridicat de $Ca(OH)_2$ în urma interacţiunii cu Na_2CO_3 (sodă) se formează $CaCO_3$ care cristalizează în porii betonului, în expansiuni similare cu coroziunea de tipul III. Pentru aceste betoane se recomandă utilizarea adaosurilor de cenuşă. În exploatare, construcţiile din beton cu cenuşă se pot găsi în două alternative, acoperite total sau parţial de soluţiile bazice.

În primul caz, dacă $pH>10$, se produce coroziunea prin transformarea hidrosilicaţilor şi hidroaluminaţilor în geluri de siliciu şi alumină, urmată de distrugerea rapidă a structurii de rezistenţă.

În al doilea caz soluţia bazică se ridică la suprafaţa betonului prin ascensiunea capilară şi prin contact cu CO_2 formează carbonat de calciu. Acesta în cantităţi reduse colmatează porii, iar în cantităţi mari generează expansiuni.

În soluţii bazice de concentraţie redusă sau medie, betoanele de adaos de cenuşă nu se degradează, dată fiind micşorarea permeabilităţii şi difuzia capilară, în timp ce la concentraţii ridicate s-au sesizat fenomene de pierderea rezistenţelor mecanice (fig. 7.32).

Afirmaţia lui Biczok [7.33] cum că betoanele cu cenuşă sînt mai puţin rezistente la acţiuea bazelor, după opinia noastră este prea generală, ignorînd factorii legaţi atît de biografia betonului, cît şi de specificul naturii cationului ce formează baza.

Tipul III de coroziune se caracterizează prin $CaSO_4$, $CaCl_2$, $CaCO_3$ etc., în structura hidroaluminaţilor de calciu din beton urmată de formarea unor complecşi în porii betonului generînd tensiunii interne prin mărirea volu-

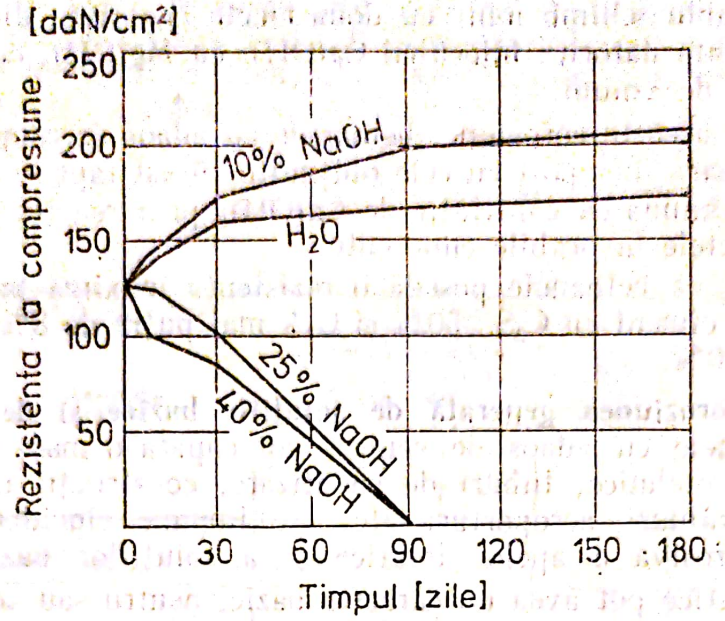


Fig. 7.32

mului. Pentru ca reacţiile de expansiune să se declanşeze este nevoie de difuziunea anionilor din soluţiile (SO_4^{2-}, Cl^-, CO_3^{2-}) prin piatra de ciment. Viteza de difuzie este în funcţie de natura sărurilor de compoziţia mineralogică a cimenturilor, de porozitate, permeabilitatea betonului etc.

S-a constatat că difuziunea anionilor SO_4^{2} prin gelurile tobermoritice depinde de natura cationului, fapt ce explică efectul diferenţiat al coroziunii sulfaţilor în succesiunea: $MgSO_4$; $CaSO_4$; Na_2SO_4; $(NH_4)_2SO_4$; K_2SO_4; $CuSO_4$; $Al_2(SO_4)_3$ $BaSO_4$; $PbSO_4$ (greu perceptibil). În unele circumstanţe sulfaţii pot genera mai multe tipuri de coroziune simultan sau succesiv.

În apele corosive există frecvent Na_2SO_4, $MgSO_4$ sau prin reacţia de schimb ionic din ciment $H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2H_2O$, rezultînd în toate cazurile $CaSO_4$, întrucît cinetica reacţiei de coroziune depinde de schimbul ionic cu $Ca(OH)_2$; pentru diminuarea efectelor corosive ale sulfaţilor, se preconizează utilizarea cimenturilor cu adaos de cenuşă. În acest caz SiO_2, Al_2O_3 din cenuşă leagă $Ca(OH)_2$ cu formarea hidrocomponenţilor cunoscuţi din ciment, protejînd betonul contra coroziunii de tipul III. Întrucît coroziunea de tipul III este preponderent determinată de transformarea Na_2SO_4, $MgSO_4$ etc., în $CaSO_4$ în prezenţa Ca^2 în ciment, în practică se pune problema utilizării unor lianţi cu conţinut scăzut în C_3A şi $Ca(OH)_2$, condiţie satisfăcută prin adaos de cenuşi. După opinia noastră betoanele din ciment feroportland cu conţinut de 20—30% cenuşă satisfac aceste condiţii. Procentul optim de cenuşă care asigură o rezistenţă corespunzătoare la sulfaţi trebuie determinată în funcţie de natura mineralogică a cimenturilor. În literatură [7.30; 7.32; 7.33] nu se ţine seama în mod expres de aceste considerente, fapt ce determină obţinerea de rezultate neconcludente, uneori chiar contradictorii. Pentru a determina procentul optim de cenuşă, prin analogie cu alte adaosuri, s-a introdus noţiunea de capacitate de CaO. Prin

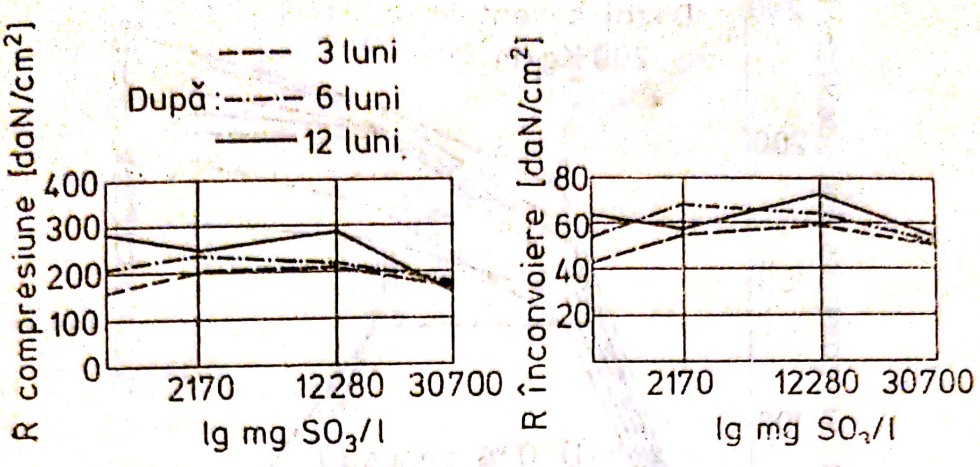


Fig. 7.33

aceasta se înţelege totalitatea $Ca(OH)_2$ ce reacţionează cu SiO_2 şi Al_2O_3 activ din cenuşă. Întrucît activitatea hidraulică a cenuşii depinde de mai mulţi factori (§4), pentru a obţine betoane rezistente la coroziune sulfatică, şi în special la $MgSO_4$, trebuie utilizate cenuşi cu un indice înalt de activitate.

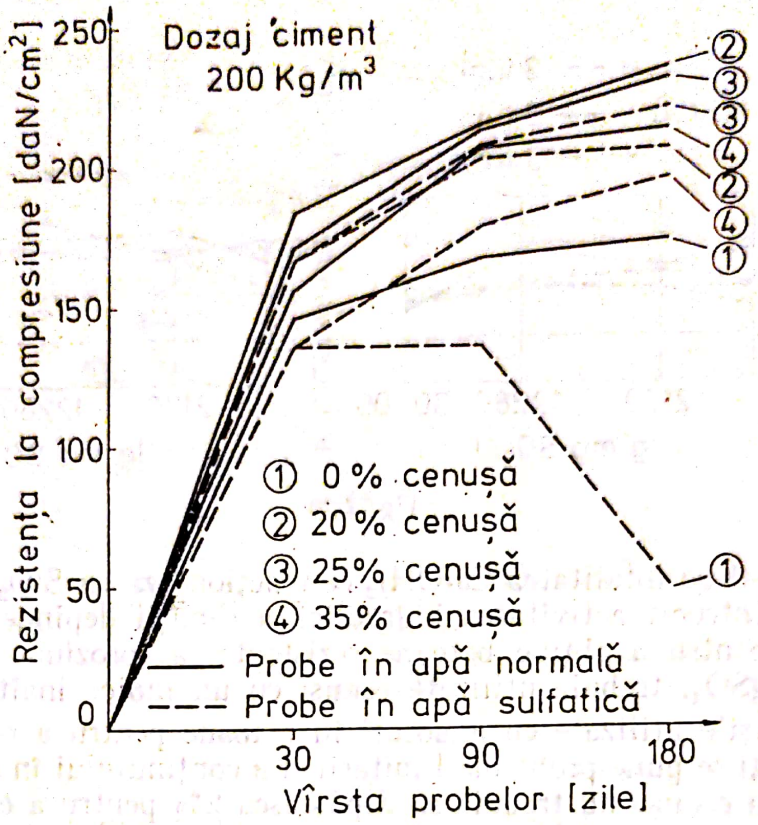
La cenuşile utilizate cu adaosuri în betoane pentru a reduce sensibilitatea la sulfaţi se pune problema limitării şi a conţinutului în sulf şi cărbune. Cărbunele din cenuşă nu trebuie să depăşească 2% pentru a evita fenomenul de expansiune prin absorbţie de apă.

În fig. 7.33 se dau variaţiile rezistenţelor la compresiune şi încovoiere pentru betoane cu 20% cenuşă conservate în soluţii sulfatice de concentraţii diferite. Rezultatele obţinute confirmă opinia noastră cu privire la rolul multiplu al cenuşii, asigurînd o comportare mai bună a betoanelor cu adaos de cenuşă la coroziune în general, inclusiv la cea sulfatică.

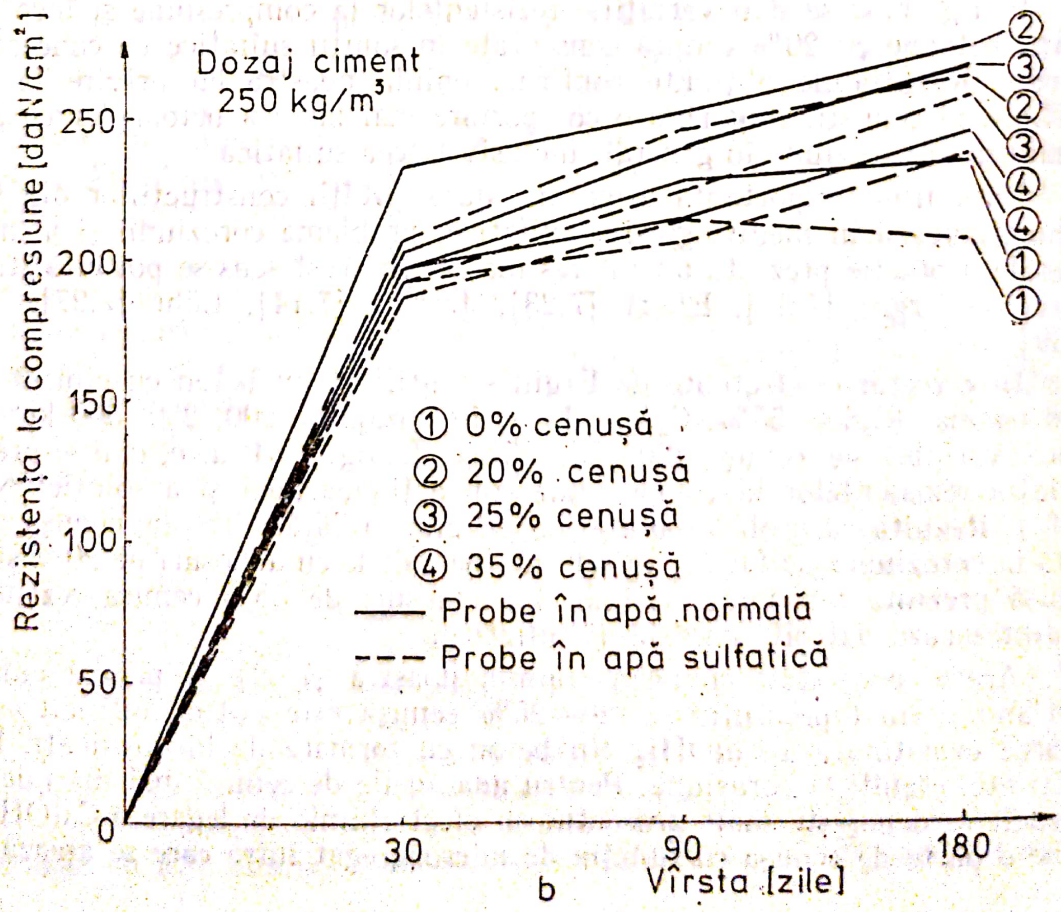
Dată fiind importanţa asigurării durabilităţii construcţiilor din beton ce funcţionează în medii agresive sulfatice, problema coroziunii şi a mijloacelor de protecţie prezintă un interes major. În acest sens se pot cita studiile făcute de Ergin [7.38], Elfert [7.23], Jarrige [7.14], Lühr [7.27], Voina [7.39].

În cercetările efectuate de Ergin s-a utilizat un beton cu ciment portland normal (C_3S = 55%, C_3A = 14%) în dozaje de 200, 250, 300 kg/m³ cu adaos variabil de cenuşă (20, 25, 35%). În fig. 7.34, *a*, *b*, *c*, *d* se prezintă variaţia rezistenţelor la compresiune sub acţiunea apei şi a soluţiei $NaSO_4$ (10%). Rezultă că probele cu 200 kg/m³ ciment fără adaos de cenuşă nu rezistă la coroziunea sulfatică. În schimb, betoanele cu adaosuri de 20% şi 25% cenuşă prezintă rezistenţe optime. La adaosuri de 35% cenuşă rezistenţele se diminuează datorită coroziunii sulfatice.

Aceste constatări conformă opinia noastră [7.39] că pentru cimentul portland normal procentul de 20—25% cenuşă este optim, întrucît asigură legarea cvasitotală a $Ca(OH)_2$ din beton cu formare de hidrosilicaţi, hidroferiţi etc. stabili la coroziune. Pentru adaosurile de cenuşă mai mari de 25%, întrucît se depăşeşte mult procentul cu efect chimic de legare a $Ca(OH)_2$, rămîne o parte de cenuşă cu funcţia de microagregat între care se aşează porii

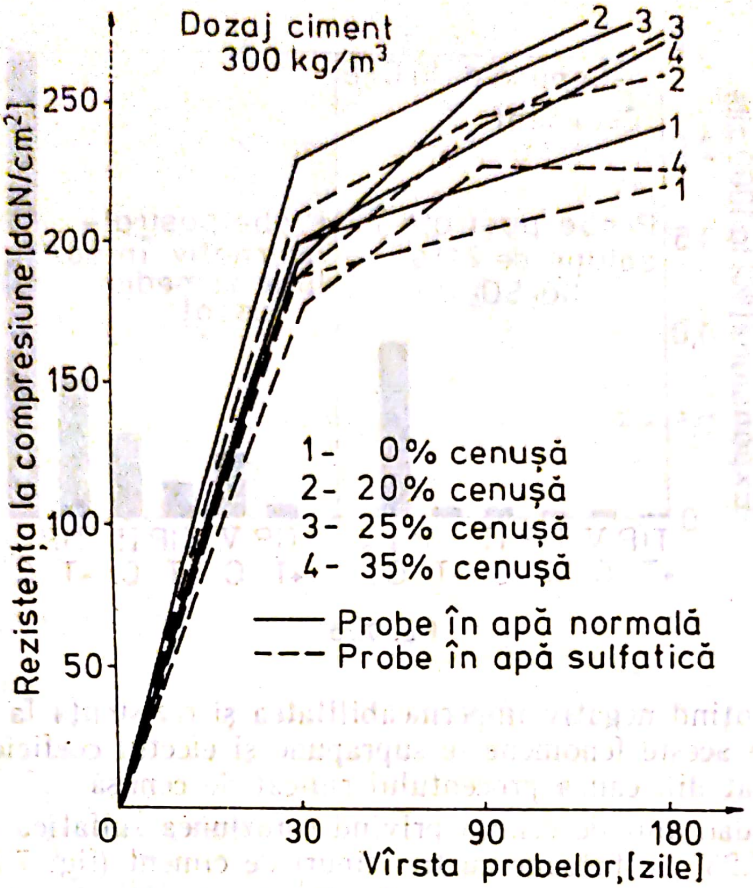

Dozaj ciment
200 Kg/m³
Rezistența la compresiune [daN/cm²]
250
200
150
100
50
0
30
90
180
Vîrsta probelor [zile]
① 0 % cenușă
② 20 % cenușă
③ 25% cenușă
④ 35% cenușă
Probe în apă normală
Probe în apă sulfatică

a

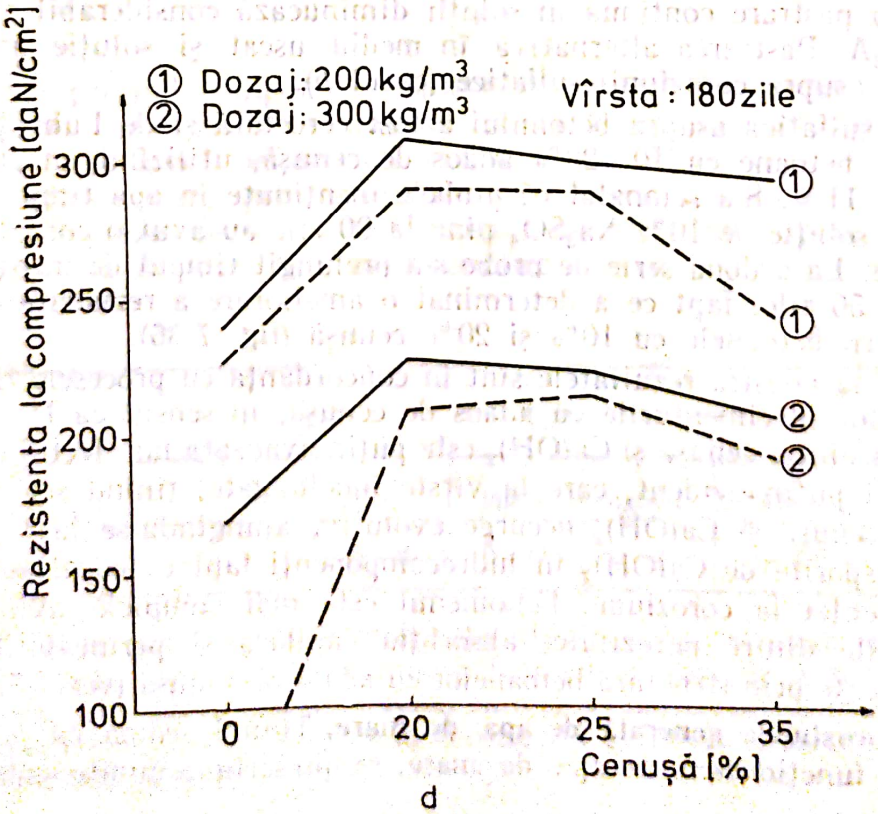

Dozaj ciment
250 kg/m³
Rezistența la compresiune [daN/cm²]
250
200
150
100
50
0
30
90
180
Vîrsta [zile]
① 0% cenușă
② 20% cenușă
③ 25% cenușă
④ 35% cenușă
Probe în apă normală
Probe în apă sulfatică

b

Fig. 7.34


Dozaj ciment
300 kg/m³
Rezistența la compresiune [daN/cm²]
250
200
150
100
50
0
30
90
180
Vîrsta probelor, [zile]
1- 0% cenușă
2- 20% cenușă
3- 25% cenușă
4- 35% cenușă
Probe în apă normală
Probe în apă sulfatică
2
3
3
4
2
1
4
1

c


① Dozaj: 200 kg/m³
② Dozaj: 300 kg/m³
Vîrsta: 180 zile
Rezistența la compresiune [daN/cm²]
300
250
200
150
100
0
20
25
35
Cenușă [%]
①
①
②
②

d

Fig. 7.34

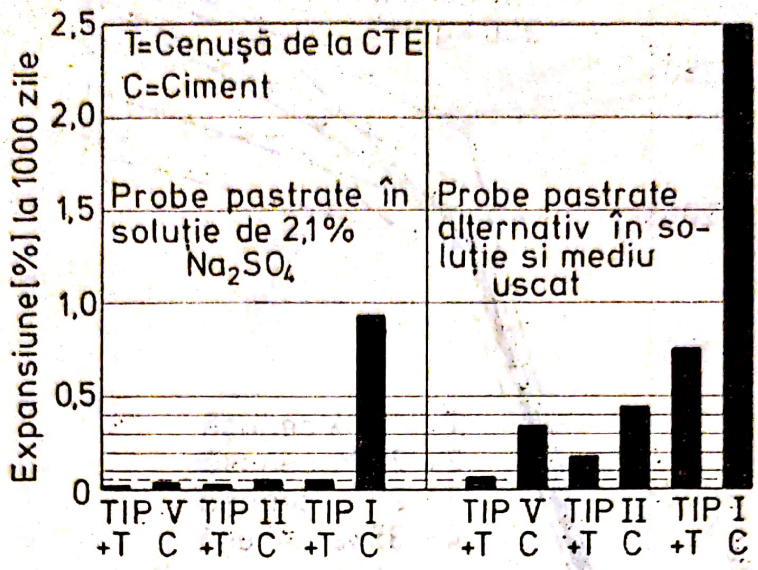


Fig. 7.35

capilari, influenţînd negativ impermeabilitatea şi rezistenţa la apă şi soluţii sulfatice. Peste aceste fenomene se suprapune şi efectul coeficientului de înmuiere diminuat din cauza procentului ridicat de cenuşă.

Efectul adaosului de cenuşă privind coroziunea sulfatică a fost studiat şi de Elfert [7.23] pe betoane cu trei tipuri de ciment (fig. 7.35

A rezultat o comportare foarte bună a betoanelor cu adaos de cenuşă şi care printr-o păstrare continuă în soluţii diminuează considerabil efectul conţinutului C_3A. Păstrarea alternativă în mediu uscat şi soluţie are un efect diminuat asupra coroziunii sulfatice (cazul *b*).

Acţiunea sulfatică asupra betonului a fost cercetată şi de Luhr [7.27] care a încercat betoane cu 10—20% adaos de cenuşă, utilizînd un ciment PZ 275 cu C_3A 11%. S-a semnalat că probele menţinute în apă timp de 21 de zile apoi în soluţie de 10% Na_2SO_4 pînă la 90 zile au avut o comportare nesatisfăcătoare. La a doua serie de probe s-a prelungit timpul de menţinere în apă pînă la 56 zile, fapt ce a determinat o ameliorare a rezistenţelor la încovoiere pentru betoanele cu 10% şi 20% cenuşă (fig. 7.36).

După opinia noastră rezultatele sînt în concordanţă cu procesele fizico-chimice ce au loc la cimenturile cu adaos de cenuşă, în sensul că la vîrste timpurii reacţia dintre cenuşă şi $Ca(OH)_2$ este puţin avansată iar efectul adaosului apare mai puţin evident, care la vîrste îndelungate, ţinînd seama de reacţia dintre cenuşă şi $Ca(OH)_2$ decurge evolutiv, ajungîndu-se la legarea unor cantităţi sporite de $Ca(OH)_2$ în hidrocomponenţi fapt ce contribuie la mărimea rezistenţei la coroziune. Fenomenul este mai complex, avînd în vedere corelaţiile dintre porozitate, absorbţia capilară şi permeabilitatea soluţiilor constante prin structura betoanelor cu adaos de cenuşă (vezi 7.4.1).

7.4.3.4. **Coroziunea generată de apa de mare.** Ţinînd seama că pentru betoanele care funcţionează în apa de mare, se prescriu anumite condiţii

PZ 275	conținut C_3A [%] 11 suprafața specifică [cm^2/g] 3780
cenușă	pierderi la calcinare [%] 2,0 suprafața specifică [cm^2/g] 4380

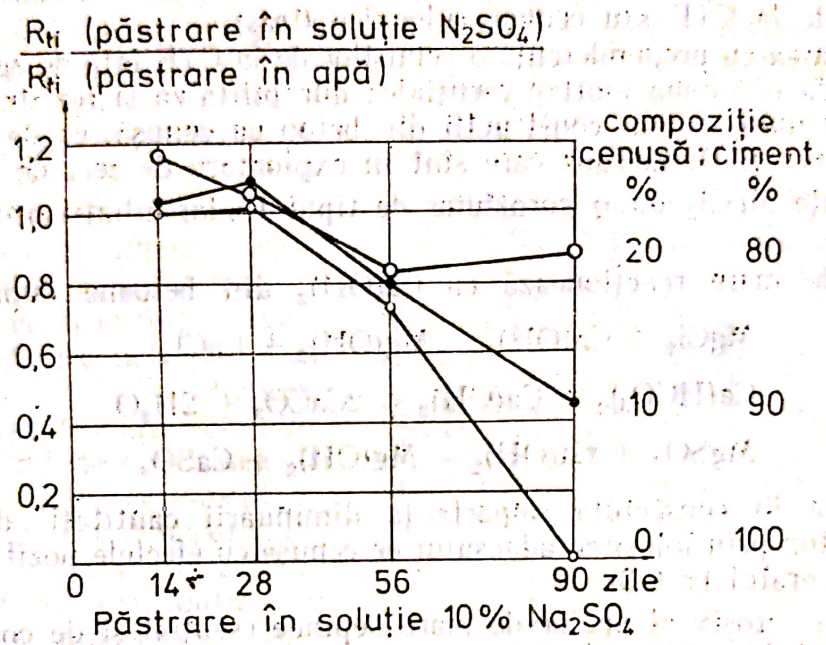


Fig. 7.36

speciale privind compoziția chimico-mineralogică a cimenturilor, natura și cantitatea adaosurilor hidraulice pe baza cercetărilor recente [7.40] este indicat a se folosi betonul cu cenușă de la CTE.

Apa de mare, prin compoziția ei chimică, tabelul 7.12, generează coroziuni complexe. Se observă că există o analogie bună între, compoziția chimică a apei de mare și a apei oceanice cu excepția $CaSO_4$ și $CaCl_2$.

Tabelul 7.12

	Compoziția chimică a apei de mare					
Tipul sării	NaCl	$MgCl_2$	$MgSO_4$	$CaSO_4$	K_2SO_4	CO_2
Procente %	75—80	10—11	4—5	3—3,5	2—2,5	0,2—0,3

După părerea lui Biczok este dificil să se estimeze efectul coroziuni prin rezistențele la compresiune a betoanelor, care datorită unor factori pot acționa convergent sau divergent, cum și a unor cercetări insuficiente privind interdependența dintre efectele coroziunii, gelivității, carbonatării, presiunii de cristalizare etc.

Prin natura sărurilor pe care le conține apa de mare poate genera simultan și succesiv cele trei tipuri de coroziune.

Tipul I este determinat de purtarea soluțiilor de NaCl în structura betonului prin forțele capilare, formînd cu $Ca(OH)_2$ clorura de calciu solubilă. Această coroziune se mai produce și prin difuzia $Ca(OH)_2$ spre exterior prin levigare. Pentru a diminua coroziunea de tipul I, ținînd seama de conținutul ridicat al NaCl în apa de mare, se preconizează utilizarea cimenturilor cu adaos de cenușă de la CTE sau cenuși vulcanice (tras).

Utilizarea cu preponderență a cenușilor de la CTE față de zguri sau tras se recomandă din două motive esențiale: durabilitatea și rezistența la coroziune foarte mare a unor construcții din beton cu cenușă, ca de exemplu la digurile Dover și Dunkerque care sînt în exploatare de zeci de ani.

Prezența $MgCl_2$ dă o coroziune de tipul II, iar sulfații o coroziune de tipul III.

Apa de mare reacționează cu $Ca(OH)_2$ din betoane după reacțiile:

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaCl_2 \quad (7.31)$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O \quad (7.32)$$

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaSO_4 \quad (7.33)$$

Rezultă în consecință importanța diminuării cantității de $Ca(OH)_2$ liber din beton prin folosirea adaosului de cenușă cu efectele pozitive menționate în paragraful (v 6.3).

Efectul corosiv al apelor de mare depinde esențial și de conținutul în C_3A al cimentului utilizat în beton. La cimenturile cu $C_3A > 10\%$ coroziunea sulfatică se produce cu viteze mari, în timp ce la un conținut mai mic de 10% efectul coroziv este nesemnificativ, întrucît C_3AH_6 se dizolvă în $MgSO_4$ și $Mg(OH)_2$, coloidal, colmatînd porii prin aderența la gelurile de silicați.

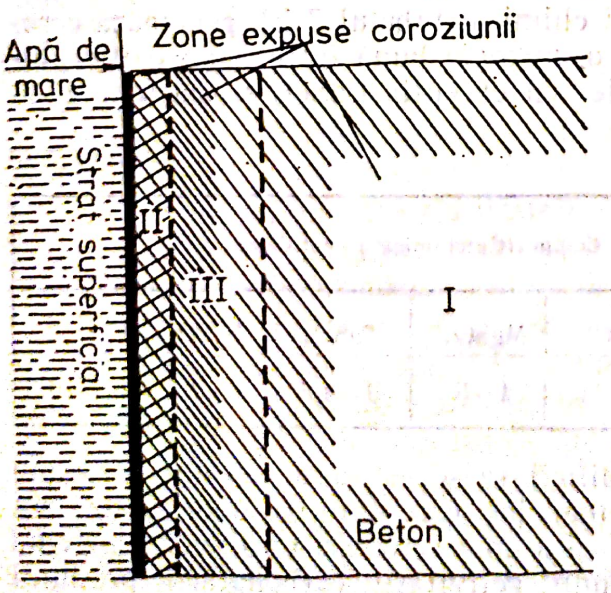


Fig. 7.37

Aceste fenomene interdependente determină ca apa de mare, cu tot conținutul ridicat în săruri și în continuă mișcare, să nu genereze coroziuni atît de mari și rapide asupra constituienților din beton (fig. 3.37). Din fig. 7.37 rezultă că mecanismul are următoarea succesiune: în adîncime apa pătrunde în zona de contact cu betonul iar CO_2 leagă $Ca(OH)_2$ (coroziune carbonică), în continuare sărurile de $MgCl_2$ dau coroziunea de tipul II cu fenomene de $MgSO_4$ (coloidal) și $CaCl_2$. Prin diminuarea concentrației de $MgCl_2$ în zona a III-a pătrunde apa bogată în sulfați care formează $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ precum și $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$.

Aceşti compuşi nu generează o coroziunea puternică a betonului datorită prezenţei masive a NaCl care solubilizează ghipsul şi frînează formarea etringitului aşa cum s-a arătat în cercetările noastre [7.26; 7.35].

Apele eliberate de CO_2, $MgCl_2$ şi sulfaţi pătrund prin absorbţie şi difuzie capilară, în continuare, în zonele de adîncime. În aceste zone, dat fiind conţinutul mare în NaCl, hidroxidul de calciu se solubilizează difuzînd în exterior unde este levigat prin coroziunea de tipul I.

În zonele de beton situate peste nivelul apei de mare procesele decurg după cum urmează: betonul din zona I, care intră în contact cu CO_2, se carbonatează şi colmatează porii frînînd penetraţia apei. Apa de mare în această zonă, prin ascensiunea capilară şi în prezenţa $Ca(OH)_2$, $MgSO_4$ etc., dă reacţiile de coroziune cunoscute (tipul I, II, III). Procesele decurg mai lent din cauză că difuzia şi levigarea spre exterior se fac mai dificil datorită compactităţii stratului carbonatat. În concluzie, avînd în vedere că reacţiile de coroziune generate de apa de mare asupra betonului depind de cantitatea de $Ca(OH)_2$ din piatra de ciment, în practică se pune problema diminuării efectului corosiv prin utilizarea unor cimenturi cu conţinut în $C_3A < 10\%$ şi adaosuri de 10—20% cenuşă.

7.4.3.5. **Coroziunea agenţilor din industria petrochimică.** Pe platformele petrochimice asupra betonului acţionează o serie de substanţe chimice noi ale căror efecte corosive au fost recent cercetate de către Voina, Căpăţînă, Ivanov [7.41; 7.42; 7.43].

O importanţă deosebită prezintă acţiunea agresivă a acidului clorhidric, acrilonitril, clorcianului şi a unor acizi şi baze mai puţin cunoscute.

Cercetările din perioada '71—'79 au permis elucidarea mecanismului de coroziune a acestor substanţe, precum şi efectele diferenţiate atît în funcţie de natura agentului coroziv, cît şi a tipului de ciment utilizat în betoane (fig. 7.38, 7.39, 7.40).

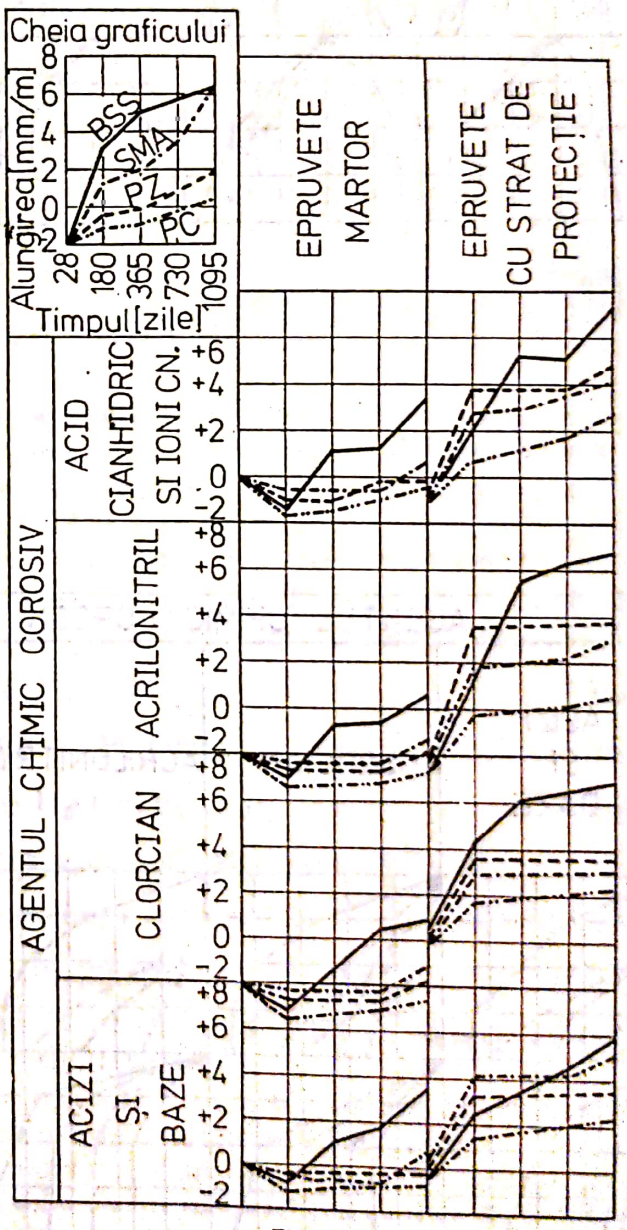


Fig. 7.38

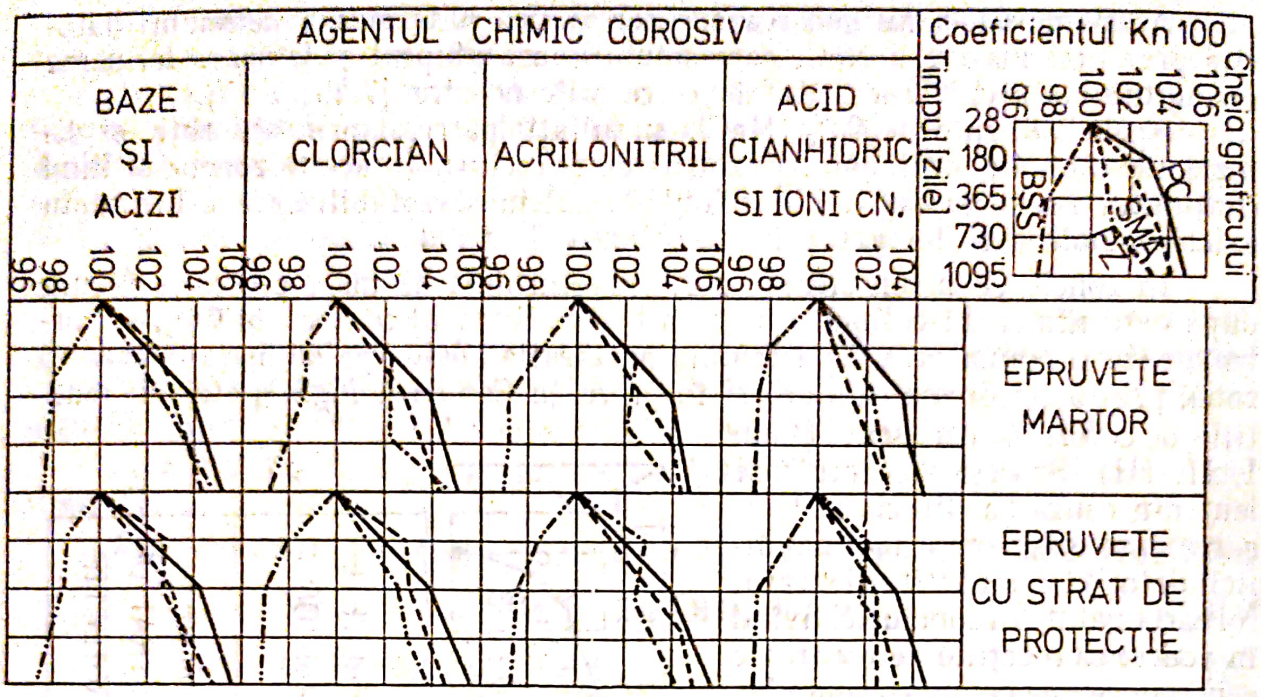
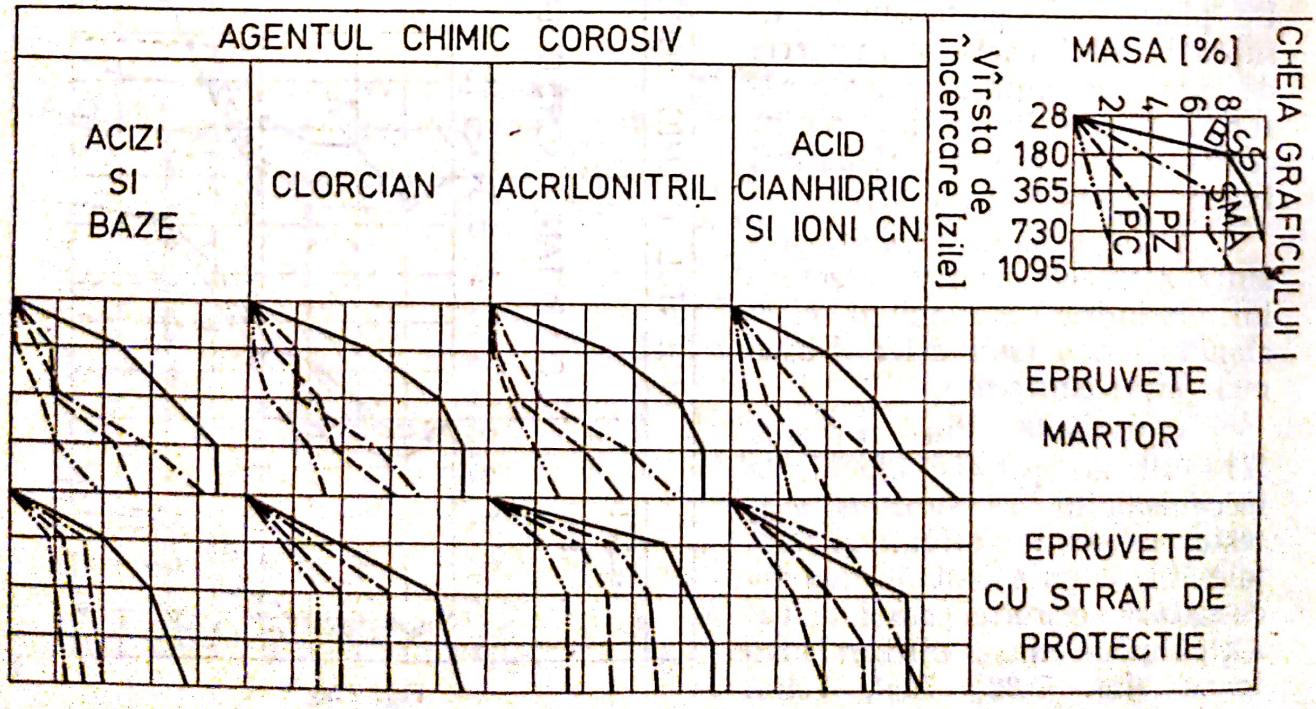


Fig. 7.39

Fig. 7.40



Rezultă că indiferent de durată, de tipul agentului corosiv şi de criteriul de evaluare a coroziunii, cimenturile cu adaos de cenuşă şi de zgură prezintă o sensibilitate mai scăzută la coroziune. Cimentul BSS şi în unele situaţii SMA, sînt mai sensibile la coroziune datorită conţinutului ridicat în C_3S şi C_3A pentru primul şi C_3S pentru al doilea.

Sensibilitatea la coroziune stabilită în funcţie de natura cimentului pe structuri de beton neprotejate se păstrează şi pe eprubeta cu strat de protecţie din răşini epoxidice.

În concluzie s-a confirmat rezistenţa sporită la coroziune a betoanelor cu adaos de cenuşă şi pentru agenţii chimici din industria petrochimică cu aplicaţii imediate.

7.4.3.6. **Acţiunea corozivă biochimică** este produsă de activitatea biologică a bacteriilor, algelor, ciupercilor etc.

Bacteriile anaerobe reduc compuşii de sulf pînă la hidrogen sulfurat, iar cele aerobe oxidează compuşii de sulf pînă la sulfaţi şi dau o coroziune de tipul III. Bacteriile secretă enzime, care fermentează cu formare de acizi organici si care împreună cu $Ca(OH)_2$ din piatră de ciment dau săruri solubile. Algele, muşchii etc. se pot depune pe suprafeţele orizontale ale elementelor de beton şi prin descompunere dau acizi humici cu efect corosiv asupra $Ca(OH)_2$ din beton. Pentru a se reduce efectul coroziunii biologice care, preponderent este corelat cu conţinutul de $Ca(OH)_2$ din beton, se consideră indicată folosirea betoanelor cu adaos de cenuşă.

7.4.3.7. **Coroziunea armăturii de oţel din beton.** Între coroziunea betonului şi a armăturii nu există întotdeauna o corelaţie directă din cauza mecanismelor care le generează. La beton predomină coroziunea prin procese fizico-chimice în timp ce armăturile din oţel se distrug în special prin coroziunea electrochimică. Pentru acest tip de coroziune reacţiile principale sînt:

— la anod, fierul în soluţie cu electroliţi suferă procesele de trecere în soluţii ca Fe^{2+} şi Fe^{3+} care reacţionează cu OH^- conform reacţiilor.

$$Fe = Fe^{++} + 2e \tag{7.34}$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2 \tag{7.35}$$

$$Fe(OH)_2 + 1/2O_2 + H_2O = Fe(OH)_3 + e \tag{7.36}$$

— la catod se produce de către acceptori atragerea de electroni.

$$H^+ + e \rightarrow 1/2\,H_2 \text{ (în absenţa oxigenului)} \tag{7.37}$$

$$O_2 + 2H_2O \rightarrow 40\,H^- \text{ (în prezenţa oxigenului)} \tag{7.38}$$

Acceptorii de electroni în cazul betonului sînt gelurile coloide colportoare de sarcină pozitivă $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$.

Coroziunea armăturii respectiv procesele electrochimice aşa cum a arătat Pourlaix depind de potenţialul electrochimic al fierului şi *p*H-ului soluţiei (fig. 7.41 *a*). Se deduce că la un $13 > pH > 9$ prin acoperirea cu un strat protector de $Fe(OH)_2$, oţelul devine pasiv iar la un $pH > 13$ coroziunea se produce prin formarea de feriţi de calciu.

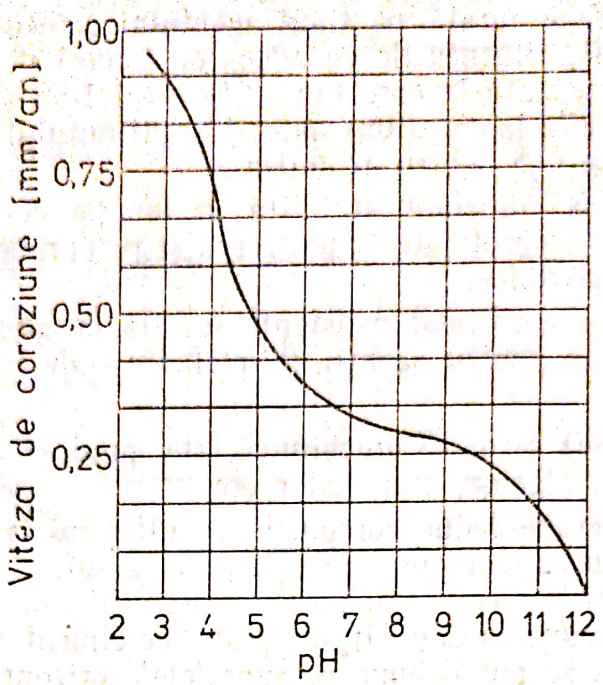


Fig. 7.41

Pentru betoanele din cenușă viteza de coroziune a armăturii în funcție de *p*H (fig. 7.41) evoluează astfel: la un $2<pH<5$ viteza scade brusc, pentru $5<pH<8$ oțelul devine pasiv datorită acoperirii cu un strat protector de $Fe(OH)_2$, iar la $8<pH<11$ curba are o schimbare de pantă fiind variabilă, ca pentru un $pH>11$ să se amortizeze datorită apariției feriților de calciu care se depun pe oțel formînd o peliculă protectoare.

Armăturile de oțel din beton sînt expuse la solicitări mecanice variabile și eterogene iar la suprafață, datorită contactului cu anumite substanțe, fierul poate prezenta un grad mai mic sau mai mare de oxidare.

$$Fe_2O_3 \rightleftarrows Fe_3O_4 \rightleftarrows FeO \rightleftarrows Fe.$$

Peliculele de oxizi de fier pot proteja oțelul dar din cauza fisurilor pe care le au creează posibilitatea ca armătura încărcată cu eforturi $\sigma_1 \neq \sigma_2$ în prezența soluțiilor apoase să se corodeze prin apariția micropilelor (fig. 7.42 *a*, *b*).

La betoanele cu adaos de cenușă procesul electrochimic de coroziune al armăturii este accelerat și datorită diminuării *p*H, prin legarea $Ca(OH)_2$, în urma reacțiilor cu cenușa. În acest caz sub influența eforturilor $\sigma_1 \neq \sigma_2 \neq \ldots \ldots \neq \sigma_n$ apar zone anodice și catodice susceptibile de coroziune (fig. 7.42 *b*).

De asemenea, prin adaosul de cenușă cu conținut ridicat în SO_4^{2-} și cărbune etc. se poate accelera considerabil coroziunea oțelului.

Protecția armăturii în betoanele cu cenușă este mai complexă (vezi experiențe b.c.a.), fiind condiționată de o multitudine de factori, motiv pentru care în Laboratorul pentru noi materiale și tehnologii al ICB s-a pus la punct o metodă rapidă pentru determinarea coroziunii atît a armăturilor cît și a betonului [7.44].

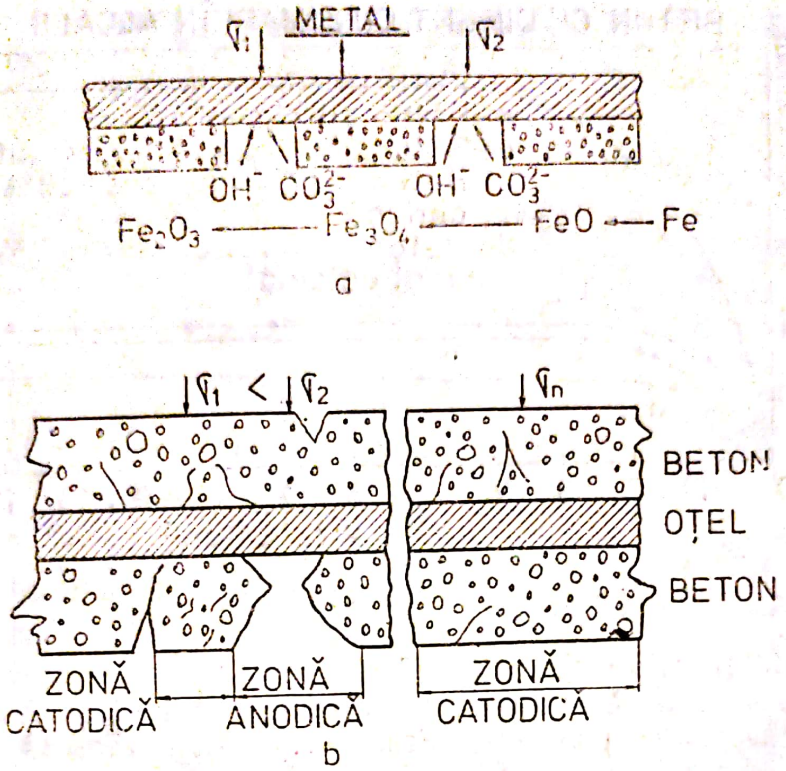


Fig. 7.42

Problema este cu atît mai importantă cu cît la betoanele armate (>B 250) utilizarea cenuşii ridică probleme speciale care îşi aşteaptă rezolvarea.

7.4.3.8. **Reacţiile alcalii-agregat.** La betoanele confecţionate cu agregate, la care partea fină este constituită din SiO_2 activ (formele cripto-cristaline sau sticloase) iar cimentul conţine alcalii mai mari de 1,5 [$\Sigma(K_2O + Na_2O) > 1,5$], se produc reacţiile:

$$SiO_2 + K_2O \rightleftarrows K_2SiO_3 \qquad (7.39)$$

$$SiO_2 + Na_2O \rightleftarrows Na_2SiO_3 \qquad (7.40)$$

cunoscute sub denumirea de alcalii-agregat.

Aceşti silicaţi alcalini sînt solubili în apă respectiv în soluţiile apoase acide sau bazice difuzînd prin structura betonului în mediul exterior, fapt ce contribuie la distrugerea structurii de rezistenţă şi durabilitate.

Elfert [7.23] a studiat efectul adaosurilor hidraulice (venuşi, apolit calcinat şi tras) asupra reacţiilor alcalii-agregat (fig. 7.43).

A rezultat că betoanele din ciment, cu un conţinut ridicat de alcalii, prezintă o expansiune foarte mare pînă la 2—3 luni după care se amortizează. La betoanele la care s-a înlocuit 20—30% ciment cu cenuşă, etc., expansiunea generată de reacţiile alcalii-agregat s-a redus cu circa 70% iar pentru adaosul de apolit-calcinat cu 90%.

Verificarea reacţiei alcalii-agregat la noi în ţară se face pe baza STAS 5440/70 în funcţie de valorile stabilite privind concentraţia SiO_2 dizolvat

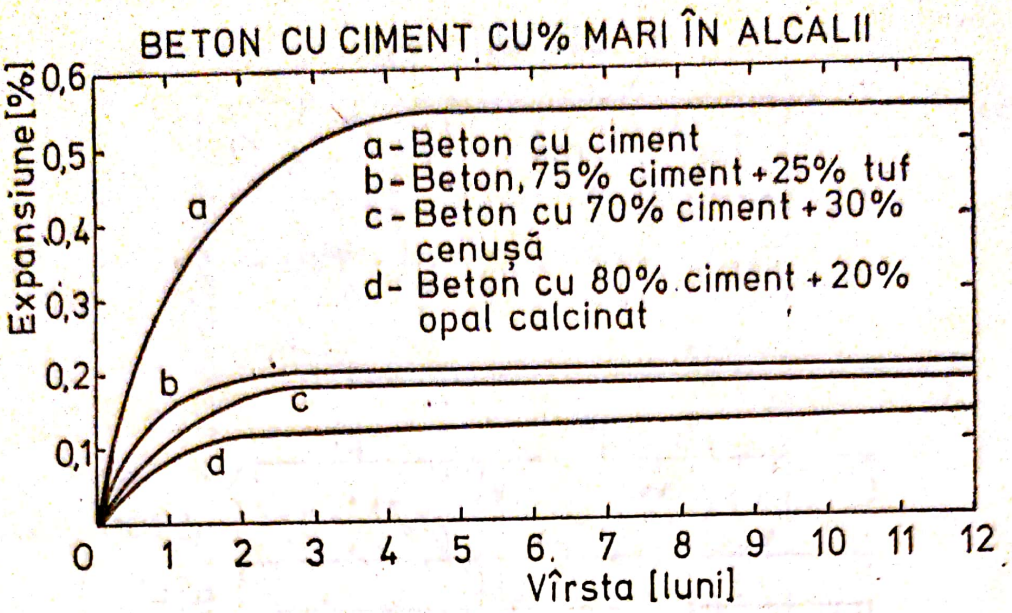


Fig. 7.43

și scăderea concentrației Na_2O (fig. 7.44). În concordanță cu zonarea pe domenii rezultă că cenușile se încadrează în limita zonelor *B* și *C*, ceea ce indică un conținut în SiO_2 de joasă cristalizare (criptocristalizare). Acesta poate da reacții alcalii-agregat în ipoteza în care se ignoră concordanța dintre cantitatea de cenușă, dozajul și tipul de ciment care asigură legarea cvasiintegrală a $Ca(OH)_2$.

Necorelarea între cele două componente (% ciment și % cenușă), cu depășirea limitei de cenușă cu efect hidraulic determină rămînerea unei mari cantități de cenușă cu rol de microagregat care este susceptibil de a da reacții alcalii-agregat.

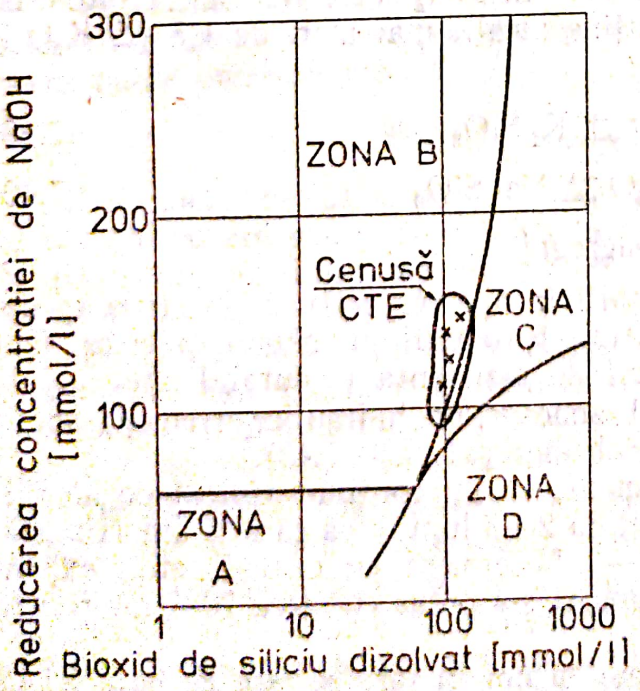


Fig. 7.44

Aplicînd tehnologia brevetată de noi [7.12] și pentru betoanele cu adaos de cenușă, crește cantitatea de SiO_2 reacționabil cu formare de HSC, diminuînd posibilitatea reacției alcalii-agregat.

Studii ample asupra reacției alcalii-agregat au fost efectuate de către Idorn [7.45, 7.46] care în fig. 7.45 prezintă o probă de calcedonie distrusă prin reacții alcalii-agregat dintr-un cheson de beton în portul Alborg.

Pe baza studiilor mineralogice s-au dedus că reacția alcalii-agregat, afectează atît zonele

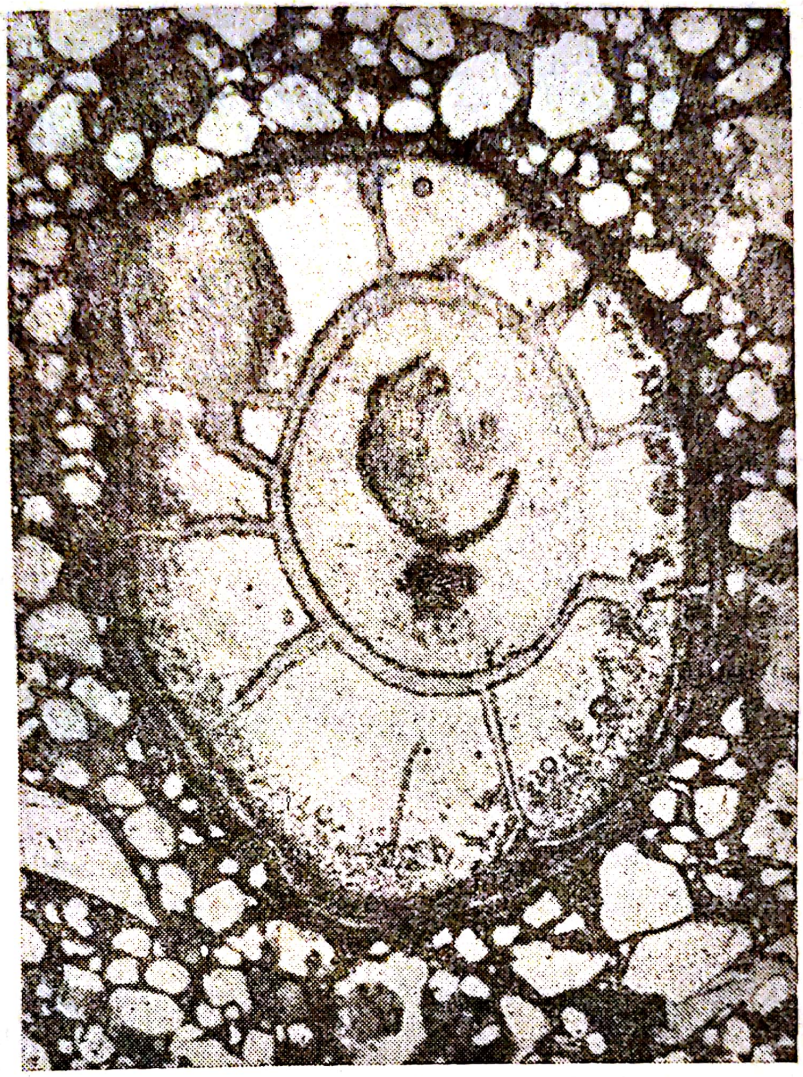


Fig. 7.45

exterioare, cît mai ales cele interioare ale agregatelor datorită absorbţiei şi difuziei soluţiilor alcaline.

Un alt aspect acum de luat în seamă a reacţiei alcalii-agregat este formarea intensă a hidrosulfoaluminatului de calciu, în fisurile din beton cu cenuşă. Acest fenomen se sesizează în special la cenuşile cu conţinut de SiO_3 şi cărbuni. Gelurile rezultate din reacţia alcalii-silice coagulează şi cristalizează ireversibil devenind dure şi casante. După difuzia gelurilor saturate cu $Ca(OH)_2$ prin fisurile din beton, restul gelurilor conţin cantităţi reduse de ioni Ca^2 formînd complecşi hidrataţi de alcalii-silice (fig. 7.46).

În fig. 7.47 sînt prezentate, în primul caz, un exemplu de distrugere a rocii prin geluri alcalii-silice datorită unei expansiuni puternice în particulele de fluită (similar cu cenuşa) în apropierea suprafeţei betonului întărit, iar în cazul următor este prezentată reacţia într-un flint compact care este umplut în parte cu gel. Prin contracţia gelurilor iau naştere fisuri similare cu cele provocate de inconstanţa de volum la cimenturi.

Fig. 7.46

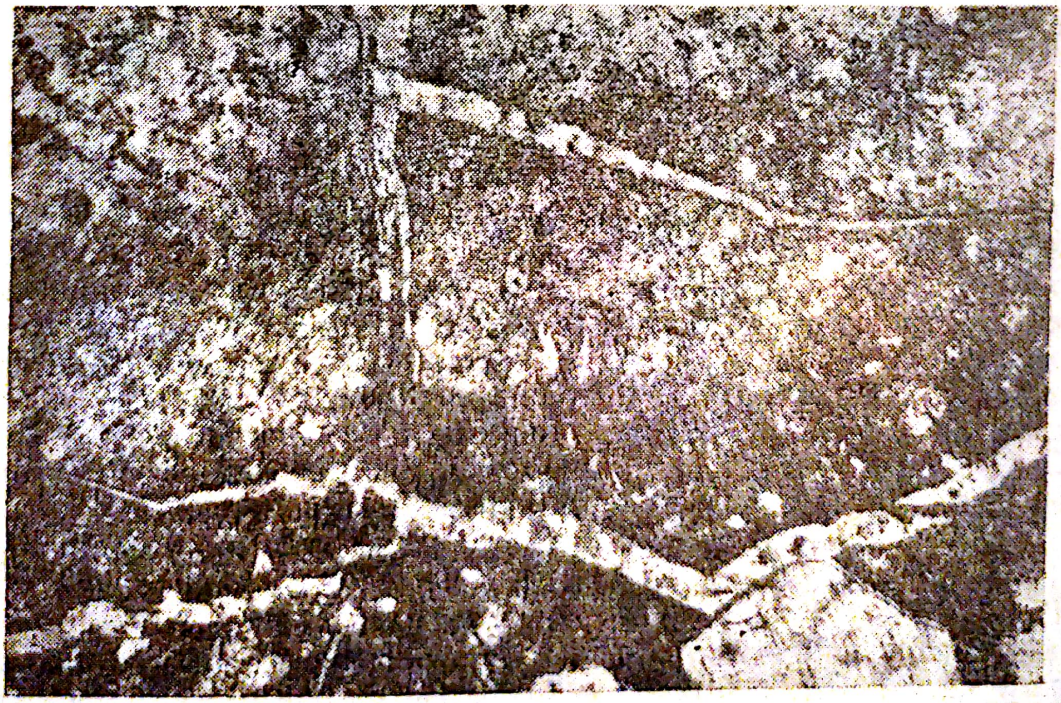


Fig. 7.47

Scanned with OKEN Scanner

La betoanele cu adaosuri de cenuşă, datorită faptului că în mare parte $Ca(OH)_2$ reacţionat cu SiO_2, Al_2O_3 şi Fe_2O_3 *p*H-ul scade concomitent cu conţinutul în silice activă, se crează două situaţii antagoniste. Prima se referă la faptul că prin diminuarea $Ca(OH)_2$ alcaliile ($K_2O + Na_2O$) pot reacţiona mai intens cu SiO_2 din cenuşă, iar a doua poate diminua reacţia prin reducerea SiO_2 activ şi a *p*H-ului.

Problemele reacţiilor alcalii-agregat în betoanele cu cenuşă sînt mai complicate decît cele obişnuite şi necesită cercetări în continuare ţinînd seama de particularităţile cenuşilor ca agregate fine, conţinutului în alcalii de ciment etc.

Pentru elucidarea unor probleme atît de complexe în Laboratorul pentru noi materiale şi tehnologii al ICB s-a elaborat un program de cercetări pe baza utilizării unei metode originale rapide de accelerare a reacţiilor posibile alcalii-agregat utilizînd întărirea în CIF [7.47].

7.5. METODE PENTRU AMELIORAREA DURABILITĂŢII BETOANELOR CU CENUŞĂ

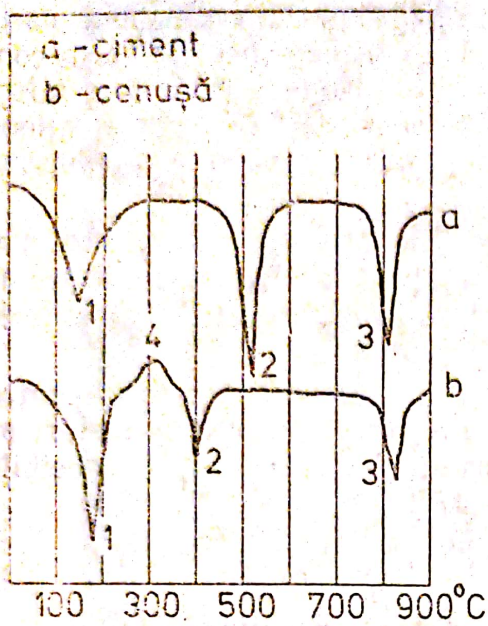
Pentru mărirea duratei şi a siguranţei în exploatarea betoanelor cu adaos de cenuşă se pune problema măririi durabilităţii. Durabilitatea aşa cum s-a văzut este definită prin convergenţa mai multor proprietăţi de care trebuie ţinut seama în proiectare şi execuţie. În practică există mai multe metode pentru mărirea durabilităţii betoanelor inclusiv a celor cu cenuşă.

Aceste procedee se bazează pe efectul cauzat de micşorarea porozităţii totale şi în primul rînd a porozităţii capilare, mărirea rezistenţelor la gelevitate şi la coroziune, precum şi reducerea la minimum reacţiilor alcalii-agregat. Dată fiind creşterea considerabilă a utilizării betoanelor cu cenuşă, material mai puţin studiat, se pune problema asigurării unei bune durabilităţi. Acest deziderat se impune cu atît mai mult, cu cît lipsa de experienţă şi unele erori generate de folosirea iraţională a betoanelor cu cenuşă a condus la crearea unor prejudecăţi defavorabile utilizării lor.

Principalele metode de ameliorare se bazează pe următoarele tratamente: carbonatarea, ocratarea, fluotarea, înglobarea la preparare a unor substanţe, punerea în operă prin revibrare etc.

7.5.1. Carbonatarea

Carbonatarea constă în reacţia dintre CO_2 şi $Ca(OH)_2$ cu formare de carbonaţi insolubili, care se depun în porii betonului, micşorînd rezistenţele la gelevitate şi coroziune. Carbonatarea influenţează microstructura pastei de ciment, modificînd raportul între tipurile de pori, interconexiunea, distribuţia etc. La betoanele cu cenuşă, carbonatarea acţionează în direcţia micşorării cantităţii $Ca(OH)_2$ liber, ameliorînd rezistenţele la coroziuni.



1-apă din geluri C_xSH
2-apă din $Ca(OH)_2$
3-decarbonatare $CaCO_3$
4-combustia cărbunelui și transformări polimorfe

Fig. 7.48

Afirmația este valabilă numai pentru straturile superficiale întrucît carbonatarea nu se produce în adîncime.

Prin analiza termodiferențială, (fig. 7.48), s-a dedus gradul de carbonatare pe două probe de beton, cu și fără adaos de cenușă.

Se observă că cenușa diminuează carbonatarea prin scăderea conținutului în $Ca(OH)_2$. În zonele industriale unde conținutul în CO_2 este mare, carbonatarea nu se limitează numai la reacția $Ca(OH)_2$, CO_2 acționînd și asupra gelurilor de hidrosilicați de calciu pe care le transformă parțial în $CaCO_3$ cu mărimea cantității de SiO_2 gelic. Gelurile de SiO_2 și compusul $CaCO_3$ se depun în porii capilari ai betonului și prin colmatare contribuie la creșterea impermeabilității, gelevității, rezistenței la coroziune etc.

Între grosimea straturilor carbonate X și durata de carbonatare t există relația:

$$x = f\sqrt{t}, \tag{7.41}$$

iar între X și rezistența la compresiune R_c a betonului:

$$X = \frac{1}{\sqrt{R_c}}. \tag{7.42}$$

Mills [7.48] a stabilit că porozitatea capilară crește cu raportul $Ca(OH)_2/SiO_2$ la rezistența constantă, fapt sesizat și de noi la paragraful 7.4.1 pentru betoanele cu adaos de cenușă, care legînd $Ca(OH)_2$ determină diminuarea porozității capilare și creșterea porozității de gel. Se deduce [7.49] că rezistența este funcție directă de CaO și inversă de porozitatea capilară P_c.

Gradul de carbonare G_c se poate exprima prin relația:

$$G_c = \sqrt{\frac{P_c}{100\%\ CaO}} \tag{7.43}$$

Pentru betoanele cu adaos de cenușă și armate, carbonatarea [7.50] poate proteja armătura atît prin peliculele impermeabile, cît și prin cantitățile sporite de geluri de silice care colmatează porii, inclusiv micșorarea volumului și interconexiunii porilor capilari. În aceste condiții difuzia agenților corozivi prin beton către armătură devine dificilă, protejînd atît structura betonului cît și armătura.

7.5.2. Ocratarea

Ocratarea se rezumă la tratarea sub presiune a suprafeţelor de beton cu tetraflorură de siliciu gazoasă (SiF_4) care cu $Ca(OH)_2$ dă relaţia:

$$2\,Ca(OH)_2 + SiF_4 = 2\,CaF_2 + Si(OH)_4 \qquad (7.44)$$

Ambii produşi de reacţie sînt insolubili şi se depun în porii betonului pe care îl colmatează cu efecte deosebit de favorabile pentru durabilitate. Concomitent cu diminuarea porozităţii capilare, asupra căreia acţionează avantajos de adaosul de cenuşă, CaF_2 şi SiO_4 posedă rezistenţe mari mecanice şi la coroziuni multiple. Ocratarea, cu avantajele pozitive menţionate, nu poate substitui efectele adaosului de cenuşă la betoane întrucît interacţiunea cu cenuşă se manifestă în întreaga structură.

În situaţii speciale, cînd se impune protecţii severe la armături pentru construcţii speciale, ocratarea poate fi utilizată concomitent cu adaosul de cenuşă la betoane pentru asigurarea protecţiei oţelului contra coroziunii.

7.5.3. Fluoatarea

Fluoatarea constă în tratarea suprafeţelor de beton cu soluţii de săruri solubile în fluor ca NaF, $MgSiF_6$, $Al_2(SiF_6)_3$, Na_2SiF_6 etc. Aceste substanţe reacţionează mai complex (vezi 7.44) cu componenţii cimentului formînd în principal CaF_2, MgF_2 şi $SiO_2 \cdot nH_2O$ (silicagel) cu efectele pozitive menţionate la (7 5.2.)

Procedeele de fluoatare şi ocratare dau rezultate superioare la betoanele cu adaos de cenuşă în comparaţie cu cele obişnuite. Explicaţia are la bază conţinutul mai ridicat de SiO_2 al betoanelor cu cenuşă, disponibil să se transforme în silicageli. Acest produs este mai puţin rigid decît CaF_2 şi în consecinţă se distribuie mai omogen în porii betonului cu efecte mai omogene de colmatare. În procesele de fluoatare şi ocratare sînt necesare măsuri de protecţie a muncii datorită compuşilor nocivi de fluor.

7.5.4. Silicatarea

Se referă la tratarea cu Na_2SiO_3 (sticlă solubilă) a suprafeţelor betonului. SiO_2 din sticla solubilă se combină cu $Ca(OH)_2$ din beton după reacţia:

$$Ca(OH)_2 + SiO_2 = CaSiO_3 + aq \qquad (7.45)$$

Procedeul este mai puţin eficace la betoanele cu adaosuri medii şi mari de cenuşă.

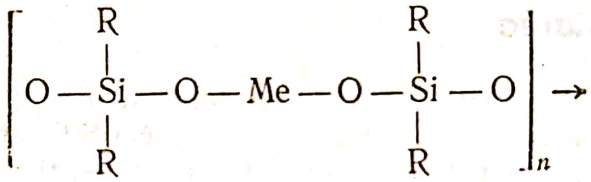
7.5.5. Tratarea cu săpunuri solubile

Constă în tratarea suprafeţei betonului în I-a fază cu o soluţie coloidală de săpun de sodiu, apoi în faza a II-a cu o soluţie de $AlCl_3$, sau $ZnCl_2$. Se formează săpunuri insolubile de aluminiu şi zinc care colmatează porii,

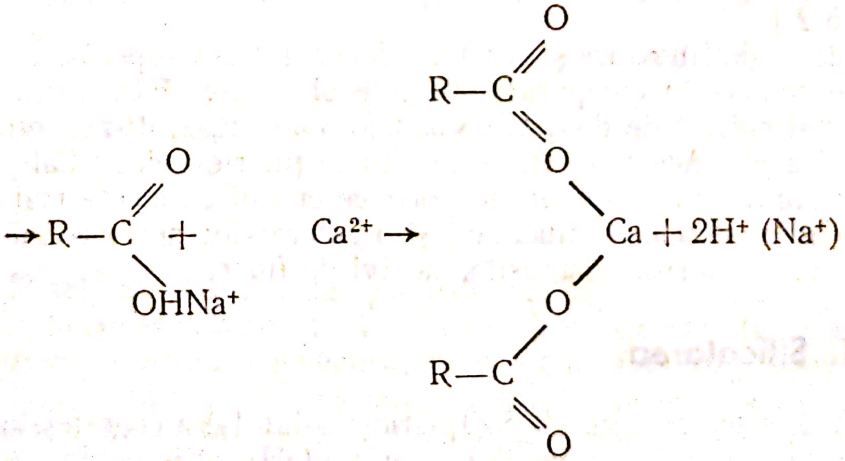
avînd și un efect hidrofobizant. Pentru betoanele cu cimenturi legate în $Ca(OH)_2$ la faza a II-a se poate renunța, întrucît se formează săpunuri de calciu cu rezultate similare. Ținînd seama de efectele adaosului de cenușă în betoane, procedeul dă rezultate bune pentru gurile de nivel variabil al apelor la construcțiile hidrotehnice (diguri, baraje, bazine etc.).

7.5.6. Protecția prin înglobarea în beton a unor substanțe

Ameliorarea durabilității betoanelor cu adaos de cenușă, ca și a betoanelor în general, prin aditivarea cu emulsii prin polimeri este o problemă aplicată deja în practica curentă. În actuala conjunctură, ținînd seama de prețul de cost ridicat și numărul mare de polimeri, problema rămîne în studiu pentru găsirea unor soluții cu eficacitate optimă în condiții economice. Polimerii acționează prin trei efecte aditive: schimb ionic, hidrofobizare și structură proprie. Un interes aparte îl prezintă compușii silicoorganici care în contact cu $Ca(OH)_2$ din beton dau produși noi organometalici silicici:



(7.46)



Hidrofobizarea se bazează pe caracterul dublu polar-nepolar al unor polimeri. Aceștia, prin caracterul lor tensioreactiv, în contact cu sistemul ciment—cenușă—apă, se orientează cu partea nepolară către particulele de ciment mai puțin hidrofilice decît apa, inprimînd un caracter impermeabil. Polimerii, fiind în majoritatea cazurilor și substanțe cu caracter adeziv liant, au proprietatea de a se întări și de a forma o structură de rezistență proprie. Utilizarea adaosurilor de polimeri, în cazul betoanelor cu cenușă, permite substituirea parțială a cimenturilor în cantități mai mari, cenușa avînd efect chimic și fizic. Pe lîngă aceste procedee de mărire a durabilității betoanelor cu adaos de cenușă, se prescrie punerea în operă prin revibrare. Revibrarea

aplicată după criteriile stabilite în Laboratorul pentru noi materiale şi tehnologii al ICB [7.52, 7.53, 7.54] se bazează pe reducerea contracţiilor iniţiale şi a tensiunilor interne din perioada de priză, cu consecinţe favorabile asupra impermeabilităţii, gelivităţii, rezistenţelor mecanice şi chimice etc

7.6. REZISTENŢELE MECANICE ALE BETONULUI CU CENUŞĂ

Rezistenţele mecanice constituie indicii principali de calitate care stau la baza calculului dimensional şi stabilirii domeniilor de folosire în concordanţă cu complexitatea solicitărilor din exploatare. Dată fiind interdependenţa dintre rezistenţele mecanice şi celelalte proprietăţi, de asemenea importanţa pentru proiectarea şi utilizarea în practică, se pot estima calităţile betoanelor luînd drept criterii indicii de rezistenţă. După modul de aplicare a sarcinilor există rezistenţe la solicitări statice şi la solicitări dinamice.

7.6.1. Rezistenţa la solicitări statice

Solicitările statice se caracterizează prin creşterea constantă şi lentă a forţei în timp pînă la ruperea materialului. Principalele tipuri de rezistenţe la solicitări statice sînt: la compresiune, la întindere din încovoiere, la tensiune şi la forfecare.

7.6.1.1. **Rezistenţe la compresiune.** Se notează cu R şi se determină pe probe (cuburi, prisme, cilindri) conform cu prescripţiile tehnice normalizate în fiecare ţară.

Efectul adaosului, atît ca substituient parţial al cimentului, cît şi de adaos suplimentar, asupra rezistenţelor de compresiune a fost studiat în: [7.14, 7.22, 7.23, 7.24, 7.27, 7.36, 7.55, 7.56, 7.57, 7.58, 7.59, 7.60]. Rezultatele obţinute nu sînt întotdeauna comparabile şi reductibile întrucît nu se precizează caracteristicile cimenturilor, cenuşilor, condiţiile de întărire, compactare etc., iar la multe lucrări apar date contradictorii şi iraţionale, întrucît se ignoră fazele teoretice fundamentale, aplicaţiile avînd caracter empiric. Premizarea datelor respective ar fi fost necesară, întrucît se ştie că activitatea hidraulică a cenuşilor în betoane este interdependentă cu compoziţia mineralogică a cimentului, raportul A/C şi A/L, vîrsta la momentul determinării, precum şi cantitatea şi proprietăţile cenuşilor. Rezistenţa la compresiune, considerat principal indicator de calitate în strînsă dezendenţă şi cu celelalte proprietăţi, depinde de următorii factori:

Compoziţia chimico-mineralogică a cenuşilor. Aşa cum s-a menţionat la 2 § 2 compoziţia chimico-mineralogică a cenuşilor este foarte variabilă şi depinde primordial de natura cărbunilor.

După opinia noastră [7.61] cenuşile calcice şi sulfocalcice ($CaO > 15\%$ şi $SO_3 > 3\%$), deşi pot avea activitate hidraulică mai mare, dau betoane cu rezistenţe la compresiune mai scăzute la vîrsta medii şi mari, datorită hidratării lente a CaO supraars şi coroziunii sulfatice. Ambele efecte se produc cu mărire de volum provocînd fisurarea şi degradarea structurii de rezistenţă.

Cenușile silicoaluminoase și aluminosilicoase caracterizate printr-un conținut în CaO și SO_3 și ridicat în SiO_2 și Al_2O_2 se comportă diferit în betoane, în sensul că în prima fază reacțiile de activare ale $Ca(OH)_2$ din cimentul hidratat se desfășoară lent influențînd similar și evoluția rezistențelor. Cu vîrsta reacțiile decurg o perioadă îndelungată (luni, ani). Există situații în care chiar pentru cenușilor produse în aceeași termocentrală apar variații ale rezistenței chiar în cazul respectării STAS 8819/80. Betoanele executate cu cenuși calcice și mai cu seamă sulfocalcice se pot folosi cu prudență pentru construcții ce lucrează în medii uscate și fără solicitări mecanice mari.

Un efect deosebit asupra rezistențelor mecanice în general ca și asupra altor proprietăți îl reprezintă conținutul în cărbune al cenușilor exprimate prin P.C. În țările cu tradiție în utilizarea cenușilor la cimenturi, betoane, stabilizări de soluri, drumuri, există norme care limitează conținutul în P.C. la maximum 5%.

Cercetările privind această problemă au fost efectuate de Lühr [7.27] iar rezultatele obținute sînt date în fig. 7.49 *a, b, c, d*. Încercările au fost făcute pe betoane fine cu ciment PZ 275 la care s-au adăugat 5 pînă la 20% cenușă cu pierdere la calcinare (P.C.) între 2,2 și 15,7%.

În figura 7.49 *a, b* se reprezintă variația rezistențelor la compresiune cu % P.C. pentru un raport *A/L* constant și scadențe de rezistență pe mortare la consistență constantă.

În fig. 7.49, *c, d* se arată variația consistenței la un raport *A/L* constant în funcție de % P.C. (*c*) precum și variația raportului *A/L* la consistență normală (*d*).

Se observă că rezistențele la compresiune scad cu creșterea conținutului în pierderi la calcinare și cu cantitatea de cenușă în beton.

Explicația constă în faptul că la cenușile cu pierderi la calcinare mari, datorită carbonului nears, care crește în raport cu conținutul de cenușă, absorbția de apă este mai mare, ceea ce înrăutățește lucrabilitatea și mărește coeficientul de înmuiere. Scăderile de rezistență sînt mai evidente în cazul curbelor *b* cînd s-a păstrat consistența și a crescut raportul *A/L* în funcție de cantitatea de cennșă și deci implicit de sporirea pierderilor la calcinare. În ceea ce privește variația consistenței la un raport *A/L* constant (0,5), se constată o scădere a consistenței cu procentul de cenușă și de cărbune. Constatarea este normală dacă se ține seama de capacitatea de absorbție a apei de către cărbune, precum și de necesarul mai mare de apă la cantități mai mari de adaos de cenușă pentru aceeași consistență (cazul *d*). Este important de precizat că la un raport *A/L* constant, rezistența betoanelor scade considerabil numai pentru o cantitate de 15—20% cenușă (cazul *a*). Scăderile sînt totuși mai mici decît la consistența constantă (cazul *b*).

Suprafața specifică (compoziția granulometrică). În fig. 7.50 se indică corelația dintre rezistențele la compresiune pe probe de beton din ciment cu 20% cenușă R_{cc}, rezistențele pe beton din ciment fără cenușă (R_c) și granulație. S-au folosit cenuși ce se încadrează în trei tipuri de granulație: fină, medie și grosieră. Dat fiind faptul că fracțiunile grosiere se interferează cu o pierdere în calcinare mare, influența compoziției granulometrice se suprapune par-

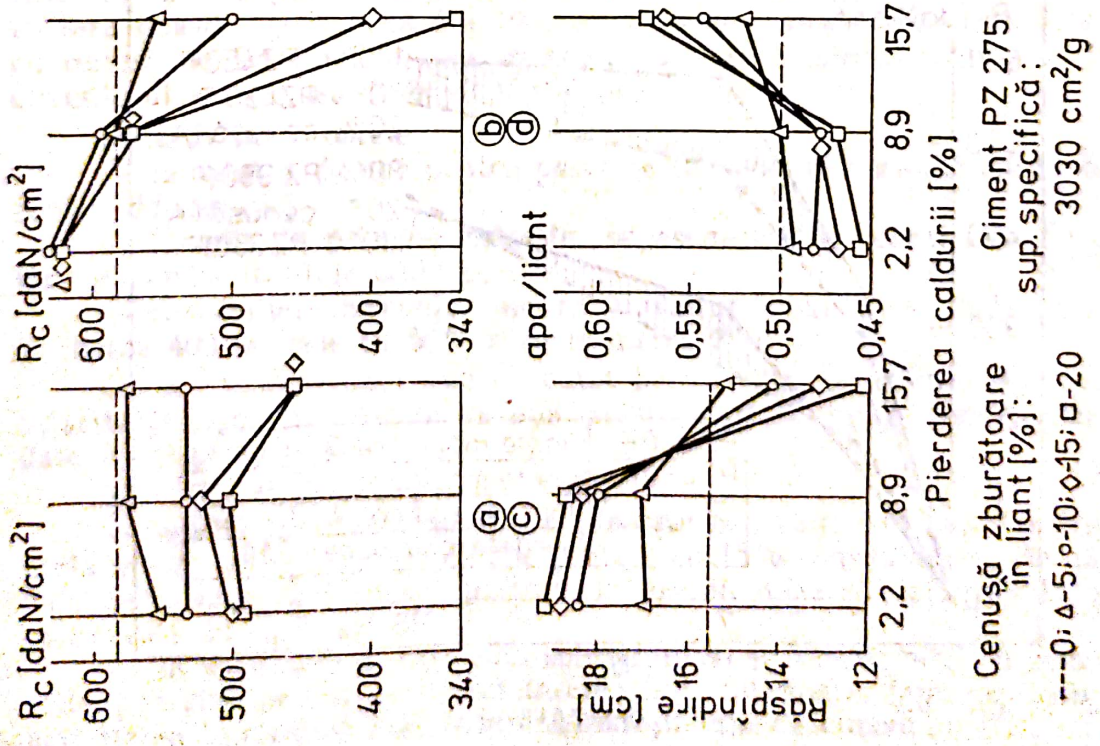


Fig. 7.49

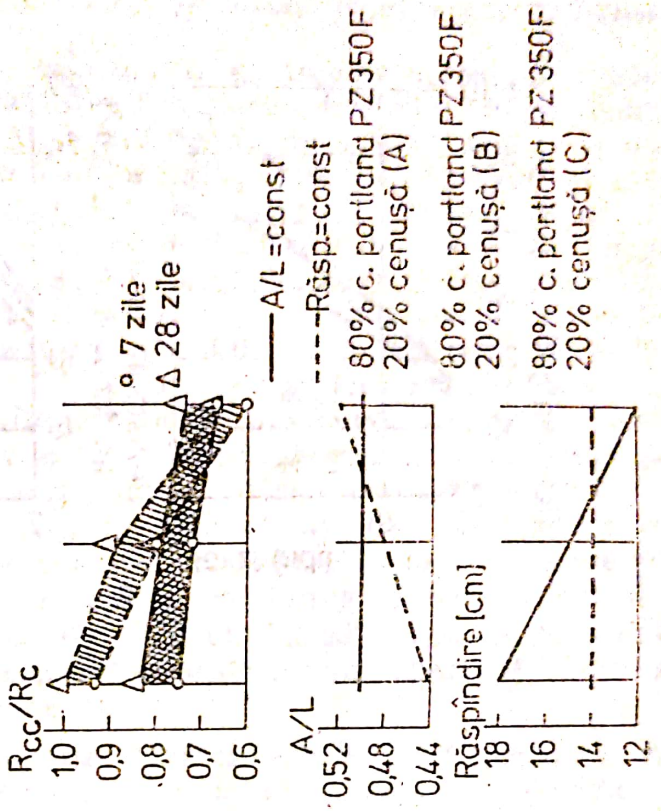
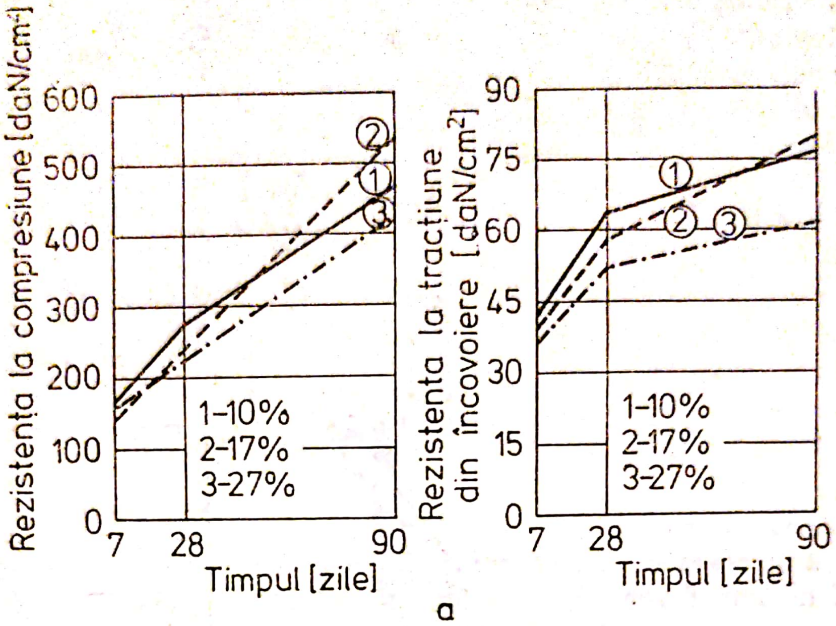
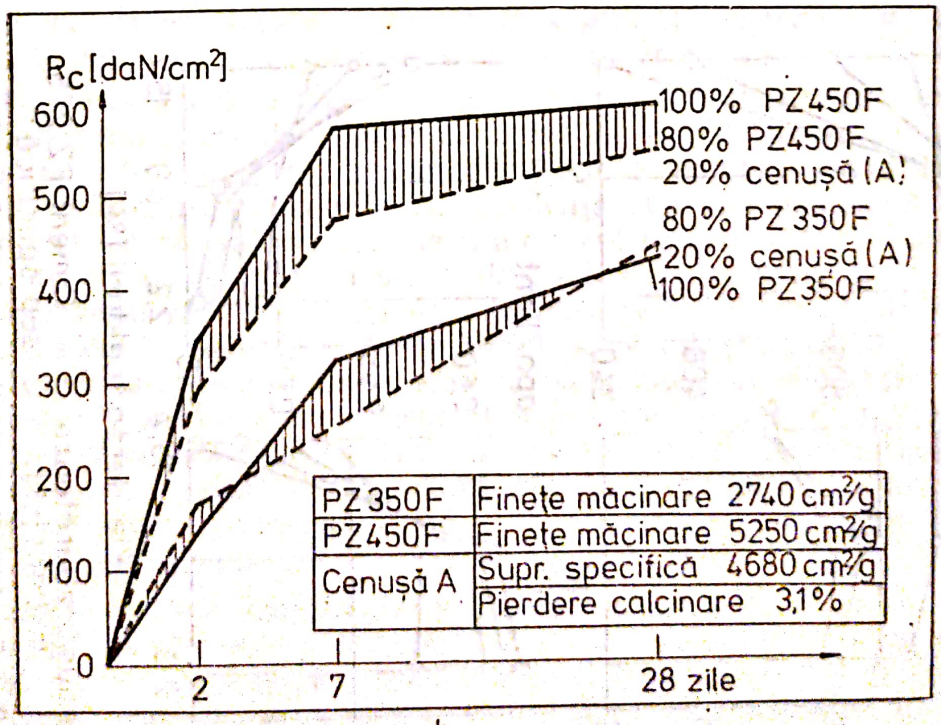


Fig. 7.50


Rezistența la compresiune [daN/cm²]
600
500
400
300
200
100
0
7
28
90
Timpul [zile]
1-10%
2-17%
3-27%
Rezistența la tracțiune din încovoiere [daN/cm²]
90
75
60
45
30
15
0
7
28
90
Timpul [zile]
1-10%
2-17%
3-27%

a


Rc [daN/cm²]
600
500
400
300
200
100
0
2
7
28 zile
100% PZ450F
80% PZ450F
20% cenușă (A)
80% PZ 350F
20% cenușă (A)
100% PZ350F
PZ 350F | Finețe măcinare 2740 cm²/g
PZ450F | Finețe măcinare 5250 cm²/g
Cenușă A | Supr. specifică 4680 cm²/g
Pierdere calcinare 3,1%

b

Fig. 7.51

ţial, efectul acestui parametru creînd dificultăţi în evaluarea individuală a acestor factori.

Neexistînd alte criterii de comparaţie, trebuie acceptate următoarele constatări: cenuşile cu suprafaţă specifică mare (circa 5000) influenţează cinetica reacţiilor dintre SiO_2 şi Al_2O_3 cu $Ca(OH)_2$ din ciment, fapt ce favorizează evoluţia mai rapidă a rezistenţelor în timp. Criteriul de alegere al suprafeţe specifice este dat de un optim al fineţei şi nu de un maxim granular, întrucît la depăşirea unei anumite valori creşte necesarul de apă pentru asigurarea lucrabilităţii, cu repercusiuni negative asupra concentraţiei, tendinţei de fisurare şi deci implicit asupra rezistenţelor la compresiune. Rezultatele obţinute de Luhr sînt în concordanţă cu cele stabilite de Peters [7.28] pe betoane realizate cu 25% cenuşă (fig. 7.51 *a*) cu rest pe sita de 10 000 ochiuri/cm² de 10%, 17% şi 27%. Se confirmă în acest caz că cenuşile fine dau rezistenţe sporite, mai ales în perioadele iniţiale şi medii de întărire. Pe parcurs datorită suprafeţelor specifice mari (maxime şii nu optime), rezistenţele cresc cu viteze mai reduse fiind depăşite de cenuşile cu fineţe optimă. Acest fapt se explică prin contracţii şi tendinţe de fisurare mai reduse. Cenuşile grosiere prezintă viteze scăzute de activitate hidraulică pe întreg intervalul întăririi mai reduse, care cresc lent în timp (fig. 7.51 *b*). Ţinînd seama de aceste date, în Polonia, România, etc. s-au elaborat normative care impun condiţii şi pentru compoziţia granulometrică a cenuşilor.

Cantitatea de adaos de cenuşă. Efectul trebuie tratat sub două aspecte; substituirea parţială a cimentului cu cenuşă şi ca adaos suplimentar la prepararea betonului. Se contează atît pe activitatea hidraulică, cît şi pe rolul de microagregat al cenuşii. Efectele chimice şi fizice nu pot fi analizate distinct întrucît acţiunea lor se manifestă interdependent. Cercetările efectuate în ţara noastră [7.2] încă din 1957 pe betoane realizate cu ciment portland cu cenuşă de Paroşeni au pus în evidenţă efectul înlocuirii pînă la 50% a cimentului cu cenuşă (tabelul 7.13).

Rezultă următoarele:

— cantitatea de apă pentru pastă de consistenţă normală creşte cu procentul de cenuşă;

— timpul de priză se măreşte, de asemenea, cu cantitatea de cenuşă fără a depăşi limitele admise;

— rezistenţele mecanice pentru cimenturile cu 15 şi 30% se înscriu în marca 400 iar cele cu 50% scad la marca 300.

Cu aceste cimenturi s-au executat betoane de consistenţă slab plastică, întărite în condiţii diferite de apă (regim mixt şi apă). Rezistenţele sînt date în (tabelul 7.14).

Se constată că:

— rezistenţele la compresiune pînă la 28 de zile sînt superioare pentru probele fără cenuşă. La 90 de zile probele cu 15% cenuşă au rezistenţă egală cu a betoanelor fără cenuşă păstrate în mediul mixt şi mai mare la probele conservate în apă;

— la betoanele la care s-au substituit 30 şi 50% ciment cu cenuşă, rezistenţele sînt, pe tot parcursul încercărilor, inferioare, fapt explicabil prin activitatea hidraulică mai redusă a cenuşii faţă de ciment;

Tabelul 7.13

Notația liant	Compoziția liant		Rest pe sită 009	Apă consistență normală	Priza		Rezistența daN/cm²			
							Tracțiune		Compresiune	
	Clincher Turda %	Cenușe %			începe	Fine	7 zile	28 zile	7 zile	28 zile
P_1	85	15	5,1	28	4	5	26,3	30,5	325	448
P_2	70	30	5,3	31	4,35	6	23,2	28,5	310	418
P_3	50	50	5,2	34	5,15	6	18,0	26,4	201	320

Tabelul 7.14

Indicativ liant	Dozaj kg/m³	Raportul A/C	Rezistența la compresiune daN/cm²			
			Păstrate în mediu mixt			Păstrate în apă
			7 zile	28 zile	90 zile	90 zile
P_0	300	0,6	260	536	360	350
P_1	300	0,56	194	323	358	361
P_2	300	0,56	134	260	266	317
P_3	300	0,56	98	218	228	278

Tabelul 7.15

Ciment %	Cenușă %	Rezistența la compresiune R_c daN/cm²					Indicele mediu de variație a rezistenței betonului $I_v = \frac{R_{cm}}{R_{cc}}$
		7 zile	28 zile	90 zile	180 zile	360 zile	
100	0	210	247	267	287	290	1,000
90	10	220	251	270	290	292	1,017
80	20	190	226	248	260	272	0,919
70	30	182	200	192	240	252	0,819
60	40	155	180	174	190	197	0,689
50	50	115	152	134	165	161	0,589

Scanned with OKEN Scanner

— conservarea în apă, favorizează creşterea rezistenţelor la betoanele cu cenuşă, mai pregnant decît la betoanele fără adaos, efectul fiind mai evident cu creşterea cantităţii de cenuşă.

Valabilitatea acestor cercetări se confirmă şi prin studiile [7.62] efectuate în Polonia (tabelul 7.15). Se constată că înlocuirea a 10% din ciment cu cenuşă determină uşoare creşteri de rezistenţă pe întreg parcursul încercărilor 28—360 zile. Substituirea a 20% din ciment cu cenuşă duce la micşorarea neesenţială a mărcii (în medie cu 7%) atît la 28 zile, cît şi la 360 zile. Substituirea a 30—50% din ciment determină scăderi proporţionale ale rezistenţelor la compresiune. Diferenţele de rezistenţă se micşorează în timp, ca rezultat al efectului hidraulic al cenuşii. Aceste constatări se reflectă şi în calcularea indicelui mediu I_v de variaţie, calculat ca raportul dintre rezistenţele probelor martor R_{cm} şi rezistenţele probelor cu cenuşă R_{cc} (tabelul 7.15).

După opinia noastră utilizarea cenuşii, ca substituent al cimentului, fără o scădere de marcă la compresiune, este mult mai eficientă decît ca adaos suplimentar la beton.

În ultimul caz, dat fiind faptul că în multe situaţii se utilizează cimenturi cu adaosuri încă din fabricaţie (Pa, M, etc.), introducerea a noi cantităţi de cenuşi la obţinerea betonului au mai mult un efect de microagregat. Pentru ca adaosul de cenuşă în beton să fie eficient, trebuie utilizate cimenturi portland unitare cu conţinut în $C_3S > 55\%$. În vederea stabilirii unei proporţii optime substituirii cimentului cu cenuşă (fig. 7.52), au fost efectuate cercetări de A. Yeginobeli [7.63]. Se constată şi în acest caz că rezistenţele la compresiune sînt mai mult influenţate de adaosul de cenuşă la vîrsta tinere (7 zile) cînd diferenţa între proba cu 40% cenuşă este de aproximativ 50%, în timp ce pentru vîrsta de 90 zile diferenţa este de circa 20%.

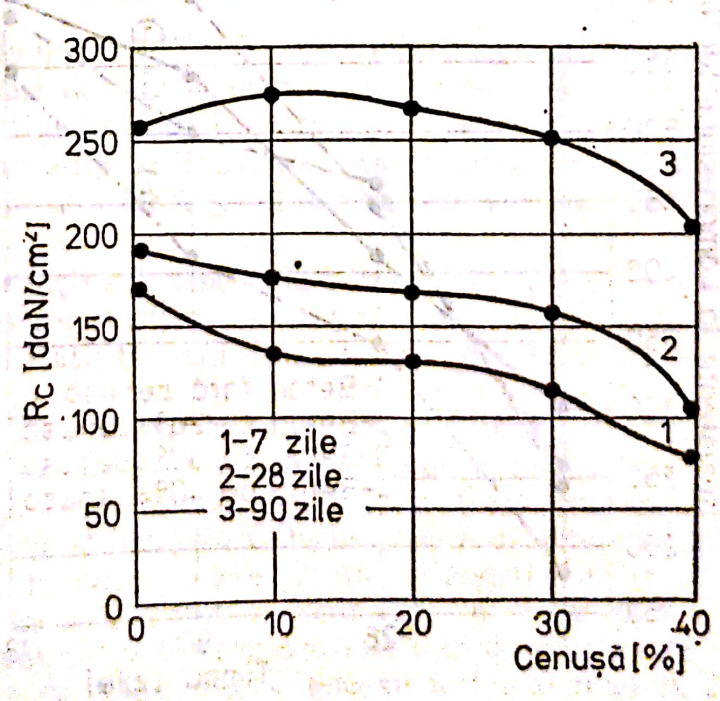


Fig. 7.52

Pentru probele cu 10—20% cenușă, diferențele scad la 20% la 7 zile pentru ca la 90 de zile betoanele cu cenușă să posede rezistențe superioare, deci cantitatea optimă de adaos se situează la 20%, ceea ce reprezintă o economie echivalentă de ciment (20%) fără a afecta rezistențele după 28 de zile.

În ipoteza că cenușa se folosește ca adaos direct la prepararea betoanelor în funcție de cantitate, concomitent cu efectul hidraulic aditiv la procesele de întărire ale cimentului se manifestă fizic cu rolul de microagregat. Primele încercări de a utiliza cenușa ca adaos direct la prepararea betoanelor au fost efectuate cu ani în urmă așa cum se menționează în [7.64] de către U.S. Army în S.U.A.

Datorită unor avantaje determinate de economia de energie, prin eliminarea măcinării și posibilității utilizării unor cantități mari de cenușă în concordanță cu proprietățile scontate, procedeul de substituirea cimentului cu cenușă este amplu folosit pentru lucrări cu volum mare (baraje, diguri etc.).

Cantitățile de cenușă introduse direct în betoane, în S.U.A., sînt limitate prin ASTM-C.595-74 în funcție de scopurile urmărite. Din studiile efectuate în S.U.A. [7.64, 7.65, 7.66] s-a concluzionat că la adăugarea unor cantități reduse de cenușă, 10—15% din greutatea cimentului, se îmbunătățesc rezistențele inițiale ale betonului prin efectul preponderent hidraulic al acestora, convergent cu al cimentului.

La cantități mai mari, 30—40% cenușă, creșterea rezistențelor este mai lentă, procesul continuînd o perioadă lungă de timp, ajungînd în final

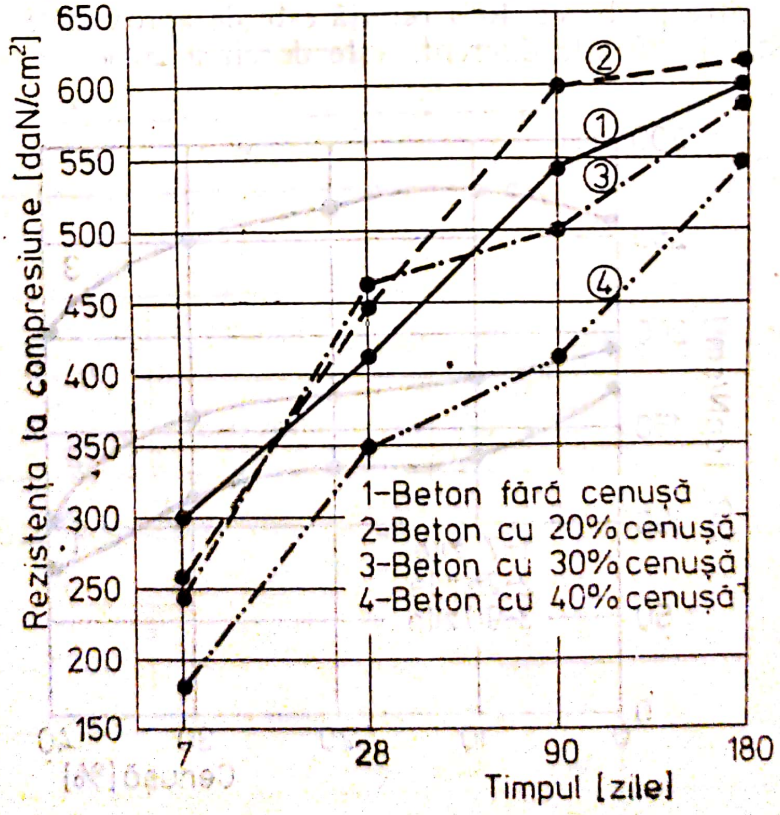


Fig. 7.53

la o îmbunătăţire a caracteristicilor globale ale betonului cu un aport mai mare de eficienţă tehnico-economică. În [7.67] a fost studiat pe betoane efectul adaosului de cenuşă în proporţii crescînde la cimentul portland normal (fig. 7.53).

Se observă că la vîrste tinere (7 zile) efectul adaosului de cenuşă nu se face resimţit; începînd de la vîrsta de 28 de zile, probele cu 20 şi 30% adaos de cenuşă depăşesc rezistenţele betoanelor fără adaos. Pentru probele cu 20% adaos constatarea rămîne valabilă şi la 180 zile.

Rezultatele obţinute sînt importante întrucît crează perspectiva stabilirii cantităţii optime de cenuşă care, pe lîngă rezistenţele mecanice necesare, asigură şi ameliorează impermeabilitatea şi rezistenţa la atacul chimic etc. La betoanele cu adaos de 40% rezistenţele rămîn inferioare betonului fără cenuşă, pe întreaga durată a încercărilor. Explicaţia acestei încercări este în strînsă interdependenţă cu două cauze:

— la betoanele cu ciment portland normal (C_3S = 50—53%), cantitatea de $Ca(OH)_2$ eliberată la hidratare este limitată neasigurînd o activare compatibilă cu potenţial hidraulic al cantităţii de 40% cenuşă, ce diminuează efectul aportului de liant al cenuşii.

— diferenţa de cenuşă neconsumată în reacţiile chimice ce rămîne ca partea fină în agregate, determină depăşirea considerabilă a procentului admis de STAS 1667/70. Acest fapt atrage după sine în prima perioadă, creşterea raportului *A/L*, fenomene de umflare cu falsificarea dozajelor efective de ciment etc. Pe parcurs, fenomenele se complică datorită contracţiei sporite, tendinţei de fisurare şi aportului cenuşii cu volum de microagregat la creşterea capilarităţii, cu consecinţe negative asupra rezistenţelor şi durabilităţii.

După opinia noastră [7.68] pentru eliminarea efectelor negative generate de adaosurile mari de cenuşă în betoane, trebuie să se respecte un anumit raport între fracţiunile granulometrice, cu luarea în considerare a aportului cenuşii la fracţiunea foarte fină a agregatelor precum şi utilizarea unui ciment corespunzător care să asigure şi o cantitate cît mai mare de $Ca(OH)_2$ în procesul întăririi.

Folosirea cenuşii sub aspect fizic trebuie să aducă o ameliorare a compoziţiei granulometrice şi nu o înrăutăţire a ei, efect care se poate testa prin determinarea densităţii betonului care trebuie să aibă valori maxime. De aceste considerente s-a ţinut seama în [7.69], unde s-a studiat atît efectul cenuşii ca înlocuitor de ciment, cît şi ca adaos de betoane. În ultimul caz au fost studiate betoane la care s-a substituit fracţiunea nisipoasă cu o cantitate echivalentă de cenuşă. În această alternativă, dat fiind convergenţa ambelor efecte ale cenuşii (chimic şi fizic) s-au obţinut, spre deosebire de [7.67] rezistenţe superioare chiar la vîrste tinere (7 zile). Creşterea de rezistenţă pentru un adaos de cenuşă de 10% a fost de circa 12% la vîrsta de 7 zile şi de 15% la 28 zile. La probele unde cenuşa a fost introdusă ca parte fină fără diminuarea cantităţii de nisip, rezistenţele au fost mai mici la 7 zile, ca după 28 de zile să depăşească rezistenţele betoanelor fără adaos.

Compoziţia mineralogică a cimentului. Întrucît activitatea hidraulică a cenuşilor cu implicaţiile ei pozitive asupra proprietăţilor betonului, inclusiv a rezistenţelor la compresiune, este în strînsă legătură cu reacţiile de $Ca(OH)_2$ eliberat la hidratarea şi hidroliza cimentului, este evident că efectul cenuşilor asupra betoanelor să depindă de compoziţia mineralogică a cimentului. Ţinînd seama că în funcţie de compoziţia mineralogică există tipurile de ciment, redate în tabelul 7.16, şi în cercetările noastre s-a studiat efectele corelării acestora cu adaosul de cenuşă. Cinetica reacţiilor de hidratare, hidroliză este în strînsă legătură cu natura mineralogică a cimenturilor (fig. 7.54). Viteza mare de întărire şi cantităţii ridicate de $Ca(OH)_2$ prezintă cimenturile

Tabelul 7.16

Componenţi mineralogici (%)	Tipurile de ciment în funcţie de compoziţie			
	Alitic *A*	Feroportland alitic *FPA*	Portland normal *P*	Feroportland belitic *FPB*
C_3S	66	64	50	31
C_2S	8	15	26	46
C_3A	12	3	13	4
C_4AF	14	18	11	19

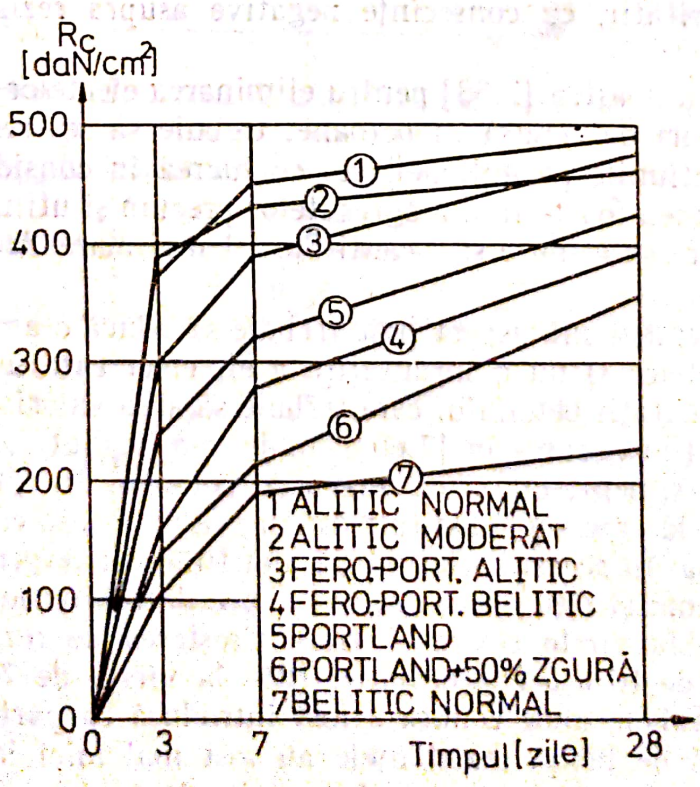


Fig. 7.54

cu un conţinut ridicat de C_3S şi C_4AF (alitic şi feroportland alitic). Pentru a stabili interdependenţa propusă şi a deduce dozajele optime de ciment în funcţie de natura mineralogiăcă a cimenturilor s-au efectuat cercetări pe betoane cu 15, 25, 35 şi 40% adaos de cenuşă de la CTE Ilşalniţa. Raportele *A/C* şi *A/L* au fost modificate în sensul menţinerii constante a lucrabilităţii (metoda Webe). S-au folosit trei sorturi de agregate ce se înscriu în curba granulometrică 0-16 pentru betoane de marcă > B 200. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 7.17.

Tabelul 7.17

Tip de ciment	% cenuşă	Rezistenţa la compresiune R_c (daN/cm²) la zile				
		7	28	56	90	180
A	0	306	345	361	381	426
	15	287	339	375	392	415
	25	248	328	359	388	411
	40	190	231	298	317	336
FPA	0	282	331	350	381	417
	15	265	307	436	391	406
	25	257	303	338	378	398
	40	215	278	306	336	361
P	0	231	310	346	391	404
	15	217	286	338	376	410
	25	203	257	310	347	386
	40	172	211	274	308	377
FPB	0	181	238	282	307	368
	15	173	210	247	299	349
	25	158	198	232	278	331
	40	140	174	201	216	231

Se constată următoarele:

— Betoanele cu ciment alitic cu 15% cenuşă prezintă încă de la vîrste tinere rezistenţe echivalente cu ale celor fără cenuşi. Adaosul de cenuşă de 15% este insuficient pentru cantitatea de $Ca(OH)_2$ eliberată de acest ciment, fapt ce se reflectă în diferenţele mici ale rezistenţelor, termene îndelungate mai mari. Betoanele cu adaos de 25 şi 30% cenuşă provoacă o încetinire a întăririi cimentului alitic pînă la vîrsta de 28 de zile pentru primul şi pînă la vîrsta de 56 de zile pentru al doilea. După aceste vîrste, rezistenţele cresc atingînd plafonul betoanelor fără cenuşă. Betonul cu 40% cenuşă posedă rezistenţe inferioare, pe întreg intervalul întăririi, explicabile prin diminuarea considerabilă al conţinutului de ciment. Ţinînd seama de calitatea superioară a cimentului nu este indicat să se folosească adaosuri de cenuşă atît de ridicate (70%) pentru realizarea de betoane.

Cantitatea mare de $Ca(OH)_2$ pe care o eliberează la hidratare, datorită conţinutului ridicat de C_3S şi C_4AF, explică capacitatea acestui ciment de a avea un efect de activare puternic, chiar la vîrste timpurii şi la dozaje medii de cenuşă.

În lumina acestor considerente opiniem pentru introducerea adaosului de cenușă în cimenturile alitice, unde se poate sconta pe o reducere cu 25—30% a dozajului de ciment, fără ca rezistențele după 90 de zile să fie afectate la folosirea acestor betoane, este necesar să se ia în considerare și restul proprietăților care trebuie să fie compatibile cu domeniile de folosire:

— Betoanele cu ciment alitic moderat, avînd o compoziție mineralogică intermdediară, între cimenturile alitice și cimenturile portland normale, se comportă ca atare.

— Pentru betoanele cu ciment feroportland alitic se constată că adaosul de cenușă, chiar în proporție de 15%, inhibă reacțiile de hidratare-întărire, fapt ce se reflectă asupra rezistențelor mecanice care se dezovoltă mai lent decît la betoanele fără adaos. Explicația constă în faptul că aceste cimenturi au o rezistență sporită în prima fază de întărire datorită conținutului ridicat în C_3S și C_4AF. Pe măsură ce cantitățile de $Ca(OH)_2$, generate de cei doi compuși, precum și de C_2S cresc se creează condiții ca reacțiile de activare a cenușii să evolueze mai accentuat, ajungînd ca pentru cantități de cenușă de 24% să echivaleze rezistențele betoanelor fără cenușă la 90 de zile.

— Betoanele cu 40% cenușă au rezistențe sensibil inferioare față de betoanele fără cenușă, din considerentele menționate.

— Betoanele cu ciment portland normal avînd o compoziție mineralogică în limite obișnuite se întăresc mai lent, furnizînd un conținut mediu de $Ca(OH)_2$. Rezistențele pentru betoanele cu 15% cenușă sînt echivalente abia la 28 zile cu cele ale betoanelor fără cenușă, după care alura curbelor de întărire evoluează apropiat.

Betoanele cu 25 și 30% adaos dau rezistențe mai scăzute în prima fază de întărire, urmînd o evoluție mai rapidă pe măsură ce $Ca(OH)_2$ este legat de cenușă. La ultimul termen de încercare exclusiv betoanele cu 25% cenușă, ating rezistențele celor fără cenușă, în timp ce betoanele cu 35% cenușă la 90 de zile au rezistențe apropiate de ale martorilor. Adaosul de 40% cenușă, pentru aceste cimenturi determină obținerea unor mărci inferioare care au avantajul că se pot prepara pe șantier prin introducerea directă a adaosului la componenții betonului. Aceste betoane pot fi utilizate într-o diversitate de cazuri unde condițiile de rezistență nu sînt atît de severe.

În aceste cazuri trebuie ținut seama de posibilitatea reducerii părții fine de nisip, cu avantajele pe care le impirmă cenușa, atît din punct de vedere fizic, cît și chimic. Adaosul optim de cenușă pentru cimentul portland normal se situează în jur de 25%, iar dacă se ține seama de substituirea cantității de fracțiuni fine de nisip cu cenușă, se poate conta pe mărci echivalente la compresiune și pe performanțe superioare la gelivitate, impermeabilitate, rezistențe la acțiuni agresive etc.

— Pentru betoanele cu ciment feroportalnd belitic adaosul de cenușă de 15% își dezvoltă lent rezistențele pînă la vîrste îndelungate. Dat fiind conținutul ridicat în C_2S și C_4AF betoanele cu 15% adaos de cenușă își dezvoltă continuu rezistențele în timp, întrucît cantitatea de $Ca(OH)_2$ eliberată la hidratarea este compatibilă cu procentul de cenușă. Betoanele cu 25 și 35% cenușă dau rezistențe mai scăzute decît în cazurile precedente da-

torită conţinutului redus de $Ca(OH)_2$ care nu satisface condiţia necesară efectului chimic integral.

Pentru ameliorarea rezistenţelor acestor betoane este necesară reducerea fracţiunilor fine din agregate a căror rol va fi preluat de excedentul de cenuşă rămas disponibil după consumarea efectului chimic. Ţinînd seama de rezistenţele scăzute ale acestor betoane, compensate însă de alte caracteristici, pot fi utilizate în: betoane masive, fundaţii, tuburi de canalizare, bazine, diguri, rezistenţe chimice etc. Betoanele cu 70% adaos de cenuşă nu pot fi luate în consideraţie pentru utilizări practice, dat fiind faptul că cimentul feroportland belitic dă $Ca(OH)_2$ redus, iar cantitatea de cenuşă fiind prea mare nu asigură rezistenţele mecanice cît şi alte caracteristici impuse. În acest caz cenuşa are funcţia preponderentă de agregat fin.

În ceea ce priveşte efectul adaosurilor de cenuşi de tip calcic şi sulfocalcic asupra betoanelor în corelaţie cu natura mineralogică a cimenturilor, considerăm că problema se pune diferenţiat faţă de, sau în raport cu cenuşile de tip silico-aluminos. Aceste cenuşi se caracterizează printr-un conţinut ridicat de CaO (calcice) respectiv în CaO şi SO_3 (sulfocalcice) precum şi printr-un procent scăzut în SiO_2, prezentînd o activitate hidraulică satisfăcătoare (în prima fază). Aceste cenuşi deşi au un conţinut ridicat în CaO, în mare parte fiind supraars, se hidratează dificil cu creştere de volum, formînd fisuri şi exfolieri în betoane. Cenuşile sulfocalcice se comportă şi mai nesatisfăcător, întrucît pe lîngă efectul defavorabil al CaO intervine şi formarea $CaSO_2$—$2H_2O$ şi $3CaOAl_2O_3 \cdot 3\ CaSO_4 \cdot 31\ H_2O$ în timpul întăririi, ambii componenţi fiind specifici tipului III de coroziune. În multe lucrări se face afirmaţia că cenuşile cu CaO ridicat sînt mai active [7.70; 7.14.]. Valabilitatea afirmaţiei depinde de mai mulţi factori, dintre care: CaO liber sau legat în complecşi activi similari cu ai zgurilor acide, de canititatea de SiO_2 şi Al_2O_3, de raportul între cantităţile de ciment şi cenuşă, cristalinate etc. Aici trebuie făcută distincţia între modul diferit de acţoonare al CaO din cenuşi utilizate în betoane şi cel al folosirii cenuşii în amestec cu varul şi cu alţi activatori pentru stabilizarea pămînturilor. În ultima alternativă, folosirea cenuşilor nu este atît de complexă şi atît de dificil de elucidat sub aspect teoretic şi practic. Exploatarea rezultatelor activării cenuşilor cu cantităţi reduse de var sau ciment la betoane rutiere este parţial valabilă, avînd în vedere diferenţele esenţiale între compoziţiile specifice celor două domenii de utilizare. Avînd în vedere concluziile acestor cercetări se face următoarele propuneri privind îmbunătăţirea normativului C 189/79:

— ţinînd seama de ameliorarea lucrabilităţii prin adaos de cenuşă, se consideră că utilizarea aditivului DISAN sau L.S.C. pentru reducerea raportului *A/L* nu are sens mai ales că diminuează rezistenţele la compresiune;

— calculul compoziţiei conform punctului 5 dă erori ale dozajelor de 10-12% comparativ cu datele din tabelul 2 [7.71] motiv pentru care se recomandă în paralel şi Metoda engleză [7.72];

— cantitatea de 45% adaos de cenuşă la betoane armate de marcă B 150-CT este prea mare depăşind şi cantitatea de 60 dată în tabelul 2 [7.71] pentru B 200-CT şi B 250-CT;

— recomandarea de a se utiliza cimenturi M30 pentru marcă B 150-CT și Pa 35 pentru B 250-CT este greșită întrucît, dat fiind faptul că aceste cimenturi conțin din fabricație 15% respectiv 30% zgură granulată, nu mai au capacitatea de a valorifica potențialul hidraulic al cenușii; în acest caz nu se poate conta pe o scădere a dozajului de ciment, întrucît cenușa are mai mult un rol fizic. Din compararea celor două instrucțiuni tehnice [7.7; 7.74] rezultă unele discordanțe, după opinia noastră mai aproape de realitate, fiind instrucțiunile din [7.74].

Concluziile noastre referitoare la instrucțiunile [7.7] sînt confirmate și de cercetările efectuate în cadrul Laboratorului central al M.C. Ind. [7.36]. S-a lucrat cu ciment Pa 35, cenușă de Șalnița, agregate 0/31, raporturi *A/C* și *A/L* care au asigurat lucrabilitatea de la L2 la L4 proiectîndu-se 4 mărci de beton cu și fără adaos de cenușă.

Rezultatele în funcții de compoziții sînt date în tabelul 7.9 pentru betoanele B 150-CT ... B 250-CT.

Rezultă următoarele:

— adaosul de cenușă suplimentar la ciment aduce un spor de rezistență de circa 10% pe care nu se poate conta în practică;

— la marca B 200-CT sporul este și mai redus (5,6%) ca la marca B 250-CT diferența între rezistențe să fie mai reduse între probe cu și fără cenușă (2,8%);

— sporul de rezistență scade de la mărci mici către mărci mai mari, deci cantitatea de cenușă se reduce procentual față de dozajul de ciment de la 40% la 30%. Rezultatele conform datelor din literatură ar trebui să fie inverse întrucît se știe că adaosul optim de cenușă este de 20—30%;

— unele sorturi din cenușă de la Șalnița au prezentat conținutul în părți reduse de MgO și finețea la limita maximă admisibilă, fapt ce a determinat obținerea de rezultate inferioare în raport cu celelalte tipuri de cenușă.

Concluzia care se desprinde de aici este că efectele acestor parametrii sînt cumulative și pot compromite calitatea betoanelor, motiv pentru care în STAS 8819/80 ar trebui făcute unele modificăi, în sensul că pentru o valoare maximă a unei componente negative trebuie o valoare minimă compensatoare a altei caracteristici. De exemplu: pierderi la calcinare (PC) de 5%, conținutul în MgO trebuie să fie minim 1,5% etc.

Considerăm că instrucțiunile tehnice indicativ C189-79 își găsesc o justificare pentru substituirea unei părți din ciment cu cenușă și nu pentru utilizarea cenușii ca adaos suplimentar în beton dacă mărcile nu cresc datorită utilizării unor cimenturi aditive cu zgură etc. din fabricație. Punctul nostru de vedere a fost confirmat în cercetările efectuate la T.C.Ind. Onești, folosind cenuși de la C.T. Comănești și de către alte întreprinderi de construcții.

Utilizarea cenușii în betoane după aceste prescripții este mai eficientă pentru mărci reduse B 50-CT, B100-CT la construcții de fundații etc. sau pentru ameliorarea lucrabilității și impermeabilității. Instrucțiunile elaborate de M.E.F.M.C. [7.74] sînt mai fundamentate atît teoretic, cît și practic, prescriind utilizarea de cimenturi Pa 40 și P 45 etc.

Efectul adaosului de cenuşă asupra limitării reducerii rezistenţelor mecanice prin expansiunea CaO şi MgO din ciment. Cimenturile folosite la prepararea betoanelor trebuie să posede un conţinut limitat de CaO şi MgO supraarşi pentru a evita expansiunea betoanelor. La hidratarea lentă a celor doi compuşi chimici Jarrige [7.14] menţionează cazuri în care după un an cimenturile cu conţinut în CaO liber supraars a diminuat rezistenţele mecanice ale betoanelor. Reacţiile de stingere cu mărire de volum, care dau naştere la tensiuni interne, pot fi considerate ca expansiuni generatoare de fisuri, iar în cazul unor valori suficient de mari se finalizează prin distrugerea integrală a structurii de rezistenţă. Procesul se accelerează la întărirea prin aburire şi în special prin autoclavizarea betoanelor [7.64] constituind un adevărat risc în practică.

S-a constatat că adaosul de cenuşă are o acţiune favorabilă asupra limitării sau anulării efectelor CaO·MgO, liber, prin accelerarea reacţiilor de legare încă din perioada de priză şi întărire iniţială, cînd betonul poate suferi umflări fără pericolul fisurării, dată fiind absenţa legăturilor de rezistenţă în sitem. Fenomenul este similar cu cel al frînării reacţiilor alcalii-agregat, descris la 7 § 4.

În fig. 7.55 *a*, *b* se prezintă un caz de fisurarea betonului din cauza inconstanţei de volum datorită conţinutului mai mare de CaO liber, 5% şi efectul de eliminare a fisurilor prin expansiunea CaO liber la un beton de compoziţie identică la care s-a adăugat 20% cenuşă (fig. 7.55 *b*).

În practică există situaţii cînd testele de laborator inclusiv betoanele sau prefabricatele din beton demonstrează inconstanţa de volum a cimenturilor prin apariţia de fisuri.

Aceste cimenturi sînt excluse de la utilizare, pe baza normativelor. Prin introducerea de aproximativ 20% cenuşă în masa betonului la preparare, se poate limita considerabil efectul expansiunii cu reducere în ricuit a cimenturilor respective. Condiţia care se pune pentru evitarea oricărui risc este de a fi utilizate în domenii mai puţin pretenţioase.

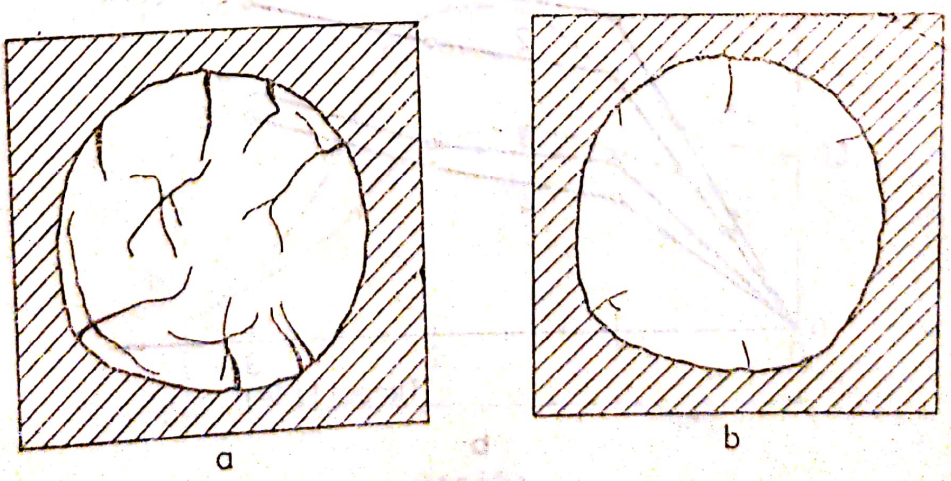
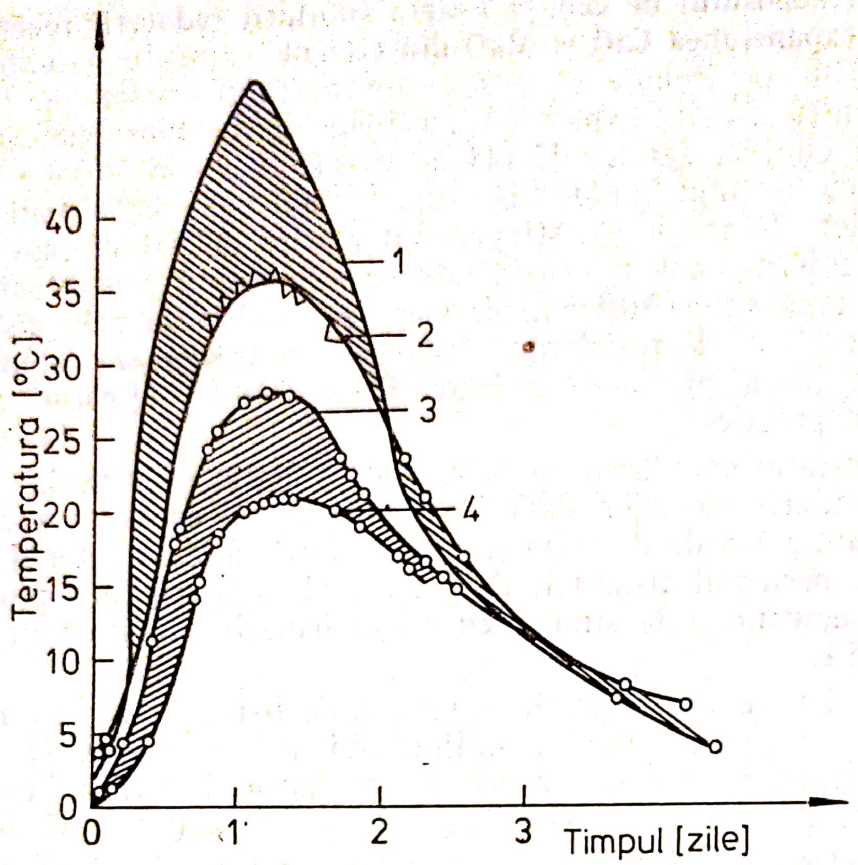
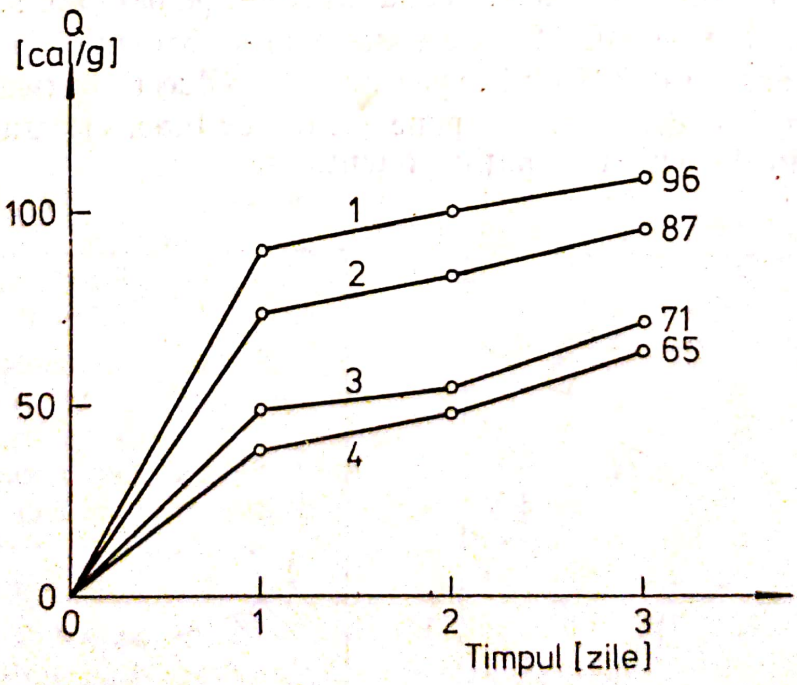


Fig. 7.55


Temperatura [°C]
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1
2
3
4
0
1
2
3
Timpul [zile]

a


Q
[cal/g]
100
50
0
1
2
3
4
96
87
71
65
0
1
2
3
Timpul [zile]

b

Fig. 7.56

Căldura de hidratare. Intervine în special pentru calculul construcţiilor masive din beton etc.

Prin introducerea cenuşii în compoziţia betonului se obţine o reducere importantă a temperaturii, respectiv a căldurii de hidratare a cimentului.

În fig. 7.56 *a* se prezintă scăderea căldurii de hidratare şi a temperaturii în funcţie de tipul cimentului şi suprafaţa specifică.

Curba *1* reprezintă betonul cu ciment fără adaos de cenuşă cu suprafaţa specifică de 5250 cm²/g; curba *2*, acelaşi beton cu 20% adaos de cenuşă; curba *3* betoane cu ciment cu suprafaţa specifică 3100 cm²-/g, iar curba *4* un beton identic cu 20%adaos de cenuşă. Aşa după cum rezultă din fig. 7.56, *a*, *b* căldurile de hidratare se diminuează aproximativ cu 12% la 1 şi 3 zile.

În fig. 7.56 *a* se observă o atingere a temperaturii de circa 45°C la betoanele fără cenuşă din compoziţia *1* şi de 35°C pentru aceeaşi compoziţie dar cu 20% cenuşă. Scăderea temperaturii la o zi este de circa 20%.

Pentru compoziţiie *2*, temperatura scade de la 22°C la 18°C, deci cu circa 18%, ceea ce demonstrează efectul similar al adaosului de cenuşă indiferent de suprafaţa specifică a cimentului. Din alura curbelor temperaturii rezultă că diminuarea se desfăşoară pe o durată mai lungă de timp pentru sectoarele cu cenuşă.

De asemenea, se constată că temperaturile ating cele mai mari valori la aproximativ o zi, cînd diferenţele sînt maxime, urmînd apoi o scădere a temperaturii (la vîrste mai înaintate) şi o diminuare a diferenţelor între betoanele cu cenuşă şi fără cenuşă.

Se poate trage concluzia că adaosul de cenuşă distribuie mai uniform degajarea de căldurăă, ceea ce constituie un avantaj pentru diminuarea gradientului de temperatură cu consecinţele pozitive cunoscute în special pentru betoane masive (diminuarea fisurării).

La aceleaşi concluzii se ajunge şi prin interpretarea curbelor din fig. 7.57.

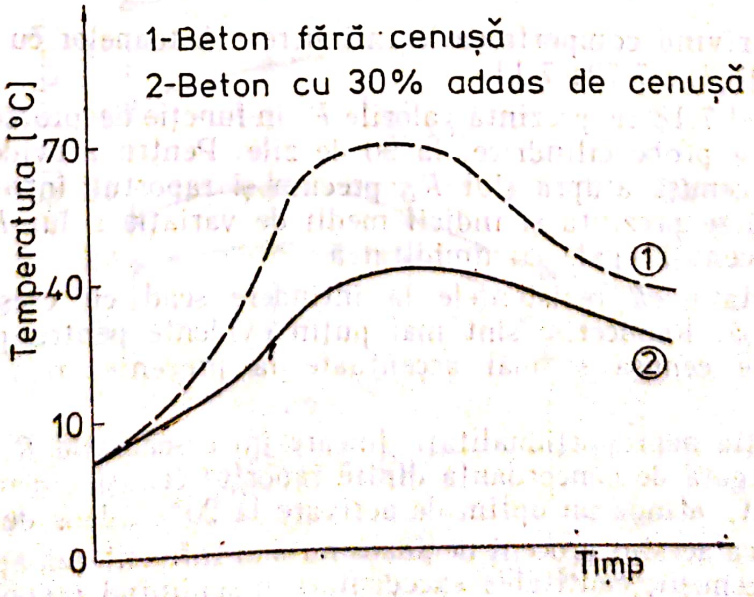


Fig. 7.57

Tabelul 7.18

Procent %	R_t daN/cm²	R_c daN/cm²	$\frac{R_t}{R_c}$
0	18,3	267	0,0685
10	18,0	270	0,0667
20	17,7	248	0,0713
30	15,3	192	0,0797
40	14,0	174	0,0805
50	12,6	134	0,0940

Ținînd seama de efectul pozitiv al cenușii asupra reducerii căldurii de hidratare și a distribuirii mai omogene a temperaturilor în masa betoanelor, precum și de faptul că rezistențele la termene mari nu sînt afectate, betoanele cu cenușă sînt deosebit de avantajoase pentru lucrări masive (baraje, fundații, diguri etc.).

7.6.1.2. **Rezistența la întindere.** Cercetările privind influența adaosului de cenușă asupra rezistenței la întindere nu sînt atît de evoluatate comparativ cu cele la compresiune.

Datele publicate pînă în prezent permit să se reliefeze totuși o imagine asupra comportării betoanelor la solicitările de întindere.

La betoanele cu adaos, din cauza creșterii fazelor gelice în detrimentul fazelor cristaline, se amplifică comportarea plastico-vîscoasă față de comportrea elastică, atenuînd caracterul casant al ruperii în raport cu betoanele fără cenușă.

Studii privind comportarea la întindere a betoanelor cu cenușă au fost efectuate în [7.71; 7.72; 7.1].

În tabelul 7.18 se prezintă valorile R în funcție de proceontulde cenușă determinate pe probe cilindrice, la 90 de zile. Pentru a evidenția influența cantității de cenușă asupra șlui R_t, precum și raportul între R_t și R_c, în aceeași tabelă se prezintă și indicii medii de variație a lui R_t, considerînd probele fără cenușă egale cu umiditatea.

Se constată că rezistențele la întindere scad cu creșterea conținutului de cenușă. Reducerile sînt mai puțin evidente pentru probele pînă la 20% adaos de cenușă și mai accentuate la procente, mai mari de 20% (fig. 7.58).

Explicația neproporționalității lineare între scăderile R_t cu adaosul de cenușă este legată de concordanța dintre raportul cenușă/ciment care, pentru cazul discutat, atinge un optim de activare la 20% adaos de cenușă.

Depășirea acestui procent de adaos nu mai influențează aportul efectului hidraulic al cenușii, cantitatea excedentară îndeplinind preponderent un rol

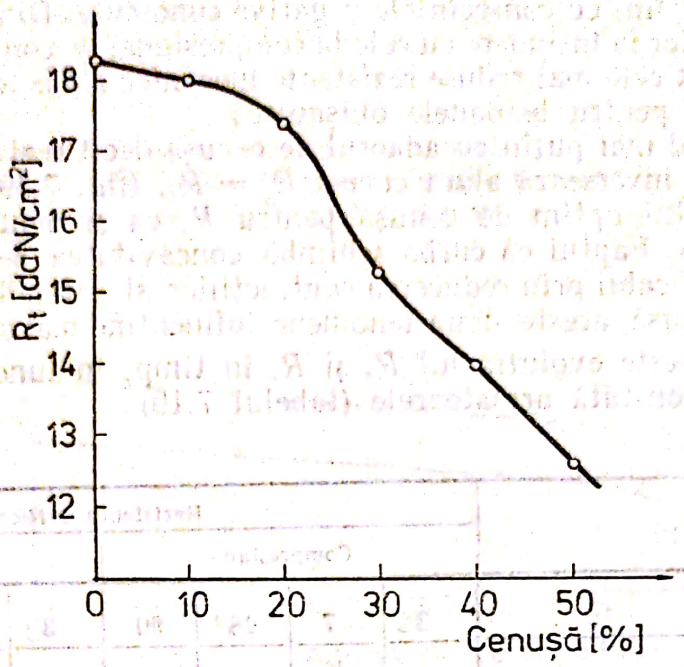


Fig. 7.58

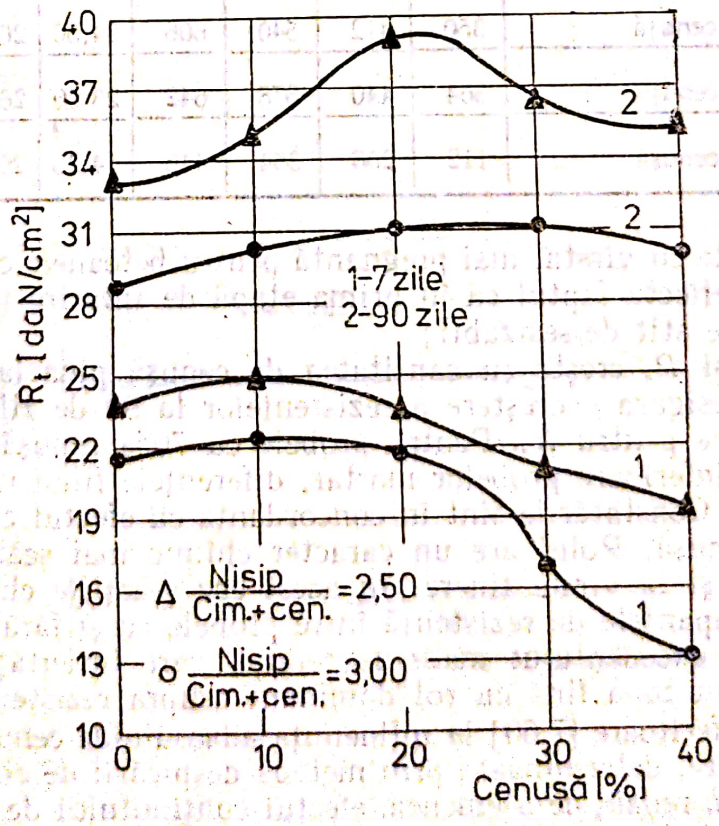


Fig. 7.59

fizic de agregat fin, cu consecințele negative cunoscute. Din compararea valorilor rezistențelor la întindere cu cele la compresiune, se constată următoarele:

— R_t sînt cele mai reduse rezistențe mecanice ale betoanelor cu cenușă, lee valabilă și pentru betoanele obișnuite;

— R_t scad mai puțin cu adaosul de cenușă decît rezistențele la compresiune, fapt ce inversează alura curbei $R_t = R_c$, (fig. 7.59);

— procentul optim de cenușă pentru R_t ca și pentru R_c se situează între 20 și 25%. Faptul că curba schimbă concavitatea pentru betoanele cu cenușă este explicabil prin reducerea contracțiilor și a tendinței de fisurare la betoanele cu cenușă, aceste două fenomene influențînd mai evident R_t decît R_c.

În ce privește evoluția lui R_t și R_c în timp, în funcție de conținutul de cenușă, se constată următoarele (tabelul 7.19):

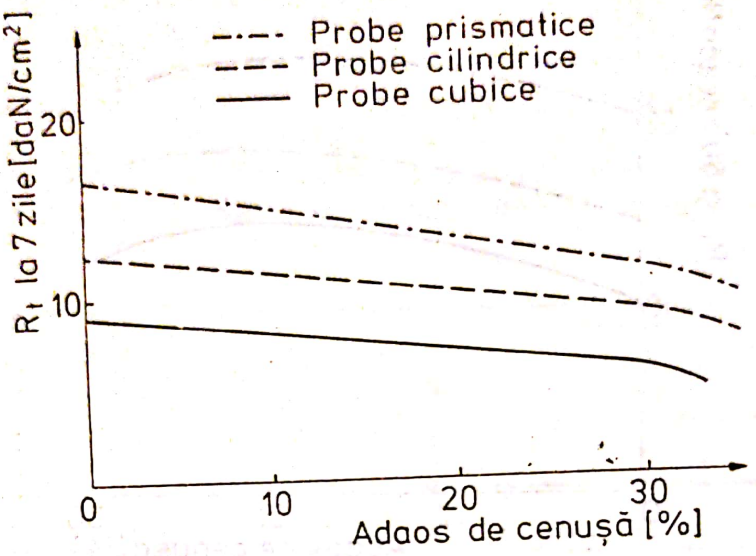
Tabelul 7.19

Amestec	Rezistența daN/cm²							
	Compresiune				Întindere			
	3	7	28	90	3	7	28	90
Ciment portland	360	402	482	550	24,50	26,00	29,50	33,50
Ciment + 5% cenușă	366	388	530	572	24,22	26,75	31,75	32,75
Ciment + 10% cenușă	312	360	526	560	25,00	26,00	30,75	35,00
Ciment + 20% cenușă	350	412	540	606	24,50	26,50	34,00	36,25
Ciment + 30% cenușă	364	440	578	642	23,50	26,00	35,75	39,25
Ciment + 70% cenușă	112	206	364	446	14,25	20,00	26,00	31,50

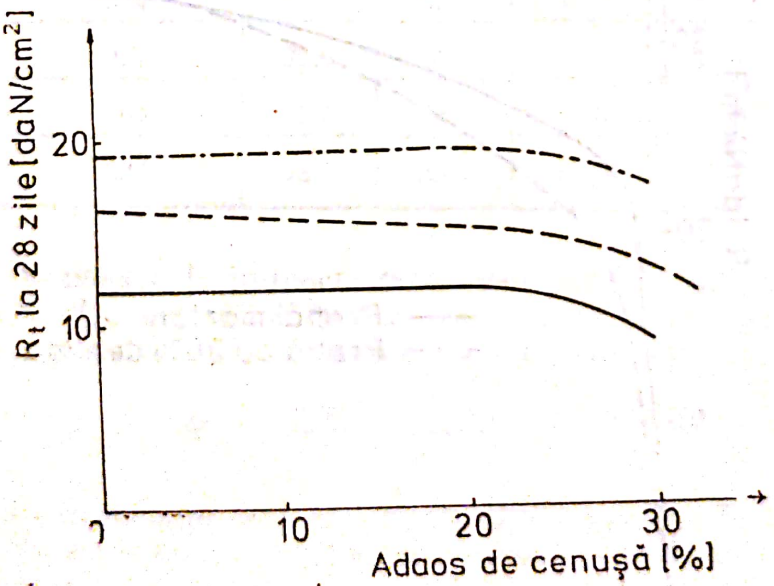
— R_t crește cu vîrsta, mai pregnantă pentru betoanele cu adaosuri mari de cenușă. Se reflectă faptul că în prima etapă de întărire (3-7 zile) efectul hidraulic nu este atît de sesizabil;

— R_t ca și R_c crește cu cantitatea de cenușă pînă la 30%. Adaosul optim de 30% asigură o creștere a rezistențelor la 90 de zile de circa 20% pentru R_t și 18% pentru R_c. Pentru probele cu 70% cenușă, atît la R_t cît și R_c au valori inferioare probelor mortar, diferențele fiind încă mai mici la vîrste înaintate. Constatările sînt în concordanță cu efectul chimic și fizic al adaosului de cenușă. Rolul are un caracter chimic mai scăzut, la adaosuri mari de cenușă și la vîrste tinere. În acest caz reacțiile chimice decurg în timp lent, discrepanțele de rezistență între probele cu și fără adaos se diminuează datorită excedentului mare de cenușă, care înrăutățește compoziția granulometrică în zonă fină cu rol dominant asupra rezistențelor.

Studiile referitoare [7.60] la influennța adaosuluide cenușă asupra rezistenței la întindere, determinăată prin metoda despicării de cilindri și cuburi, fig. 7.60 *a, b, c, d*, redau, de asemenea, efectul conținutului de cenușă variabil in funcție de vîrstă asupra R_t.

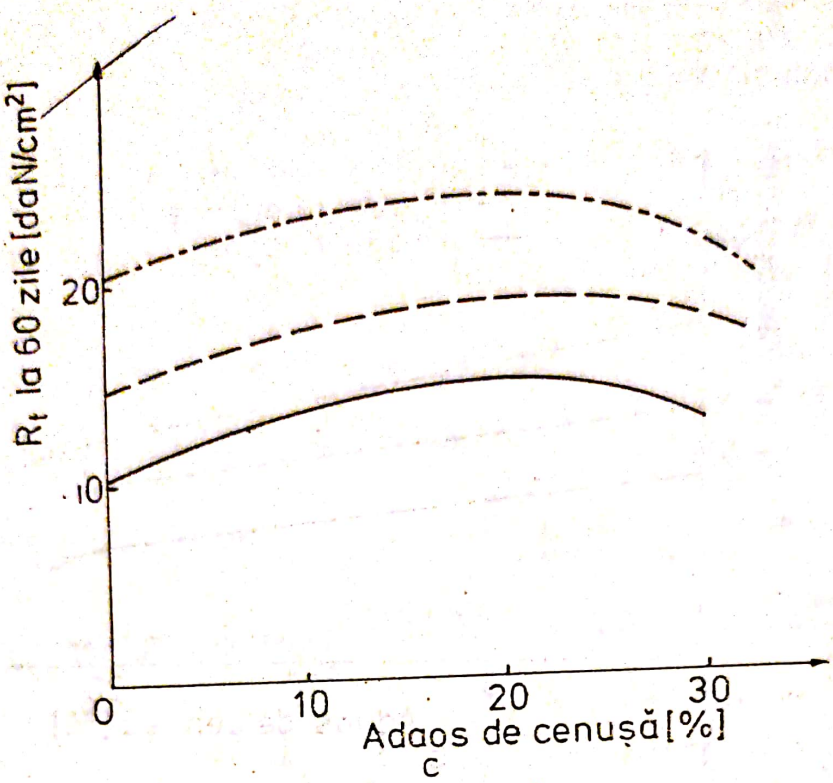

Probe prismatice
Probe cilindrice
Probe cubice
R_t la 7 zile [daN/cm²]
20
10
0
10
20
30
Adaos de cenuşă [%]

a

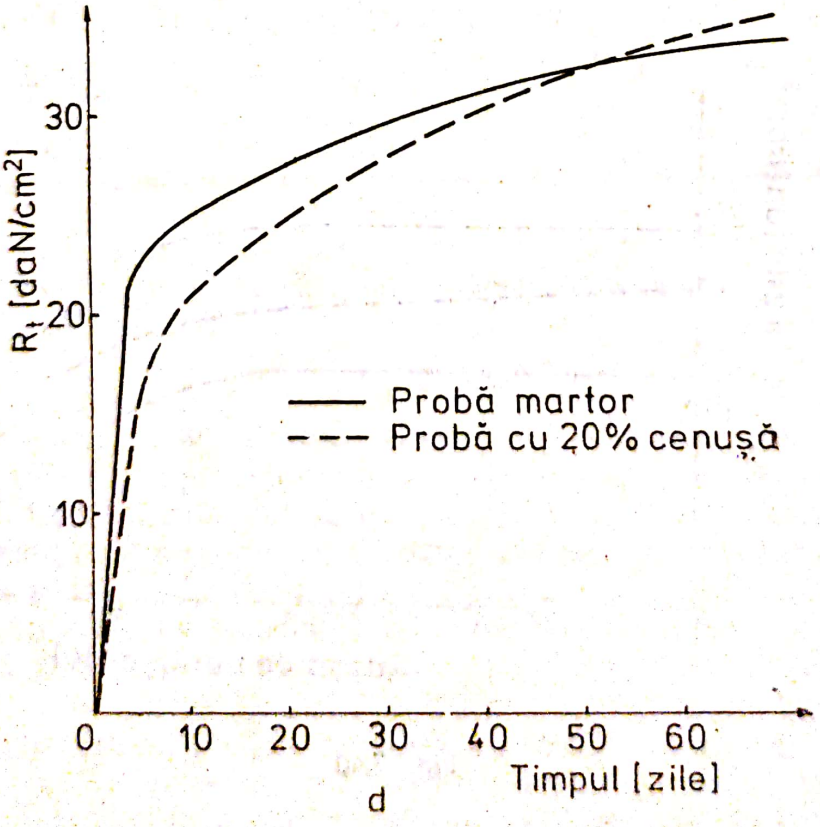

R_t la 28 zile [daN/cm²]
20
10
0
10
20
30
Adaos de cenuşă [%]

b

Fig. 7.60


R_t la 60 zile [daN/cm²]
20
10
0
10
20
30
Adaos de cenușă [%]

c


R_t [daN/cm²]
30
20
10
0
10
20
30
40
50
60
Timpul [zile]
Probă martor
Probă cu 20% cenușă

d

Fig. 7.60

La vîrsta de 7 zile, se constată o scădere a rezistenţelor R_t, proporţională cu procentul de cenuşă, indiferent de metoda determinării. La 28 de zile rezistenţele la probele cu 20% cenuşă tind să se egalizeze, iar pentru vîrsta de 60 de zile cresc relativ puţin, ca apoi în timp creşterile să devină mai pronunţate (fig. 7.60, *d*).

Dozajul optim şi pentru metodele de despicare se situează în jur de 20% cenuşă. Şi pentru betoanele cu adaos de cenuşă, R_{ta} depinde metoda de şi forma geometrică a probei, constatîndu-se că cele mai mari rezistenţe se obţin pe probe cilindrice, iar cele mai reduse pe cuburi. Aceste constatări confirmă rezultatele obţinute de J. Bossi pe betoane obişnuite (tabelul 7.20).

Tabelul 7.20

Compresiune		Întindere				
		Despicare R_{td}		Directă R_t		Din încovoiere R_{ti}
Cuburi 10×10×10 cm	Cilindri $d=10$ $h=10$ cm	Cuburi 10×10×10 cm	Cilindri $d=10$ cm $h=10$ cm	Prisme 10×10 cm	Epruvete în formă de 8	Prisme 4×4×10 cm
750	765	40,7	56,0	42,0	49,4	165
482	520	33,8	37,7	27,8	41,4	76,3
577	434	31,7	35,0	29,6	29,0	83,3
626	606	40,4	43,9	43,5	48,0	105
460	433	32,0	30,7	31,5	36,3	79,2
430	354	30,3	31,2	38,6	32,3	81,0
265	221	22,9	24,9	31,2	31,4	60,5
196	190	19,5	20,1	21,8	25,8	40,5
232	225	18,9	23,4	17,0	27,1	54,7

7.6.1.3. **Rezistenţa la întindere prin încovoiere.** Rezistenţa la întindere prin încovoiere R_{ti}, acceptînd ipoteza că betonul se comportă ca un corp perfect elastic, se determină cu ajutorul relaţiei Navier:

$$R_{ti} = \frac{6M}{bh^2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{Fl}{bh^2} \quad \left[\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}\right] \tag{7.47}$$

Datorită caracterului reologic elastic-vîscos-plastic, R_{ti} este mai mare decît R_t. La betoanele de mărci inferioare în zona întinsă, apar fisuri la valori reduse ale eforturilor de încărcare cu rezultat al deformaţiilor plastice, care se suprapun peste deformaţiile elastice.

Peste o anumită valoare a efortului, deformaţiile plastice cresc considerabil, generînd fisurarea şi ruperea betonului. Pentru acest tip de betoane calcularea lui R_{ti} după formula lui Navier este mai puţin exactă.

Betoanele de rezistenţă superioară se comportă în mod invers, în sensul că la solicitări de încovoiere, în zona întinsă se dezvoltă preponderent deformaţiile elastice. În apropierea momentului de rupere apar deformaţii plastice foarte reduse.

Aceste betoane au un caracter net elastic iar prin extrapolare se ajunge la rezistenţa unui beton perfect elastic.

Valoarea rezistenţelor la compresiune pentru betonul perfect elastic se situează după diverşi autori între 1 200 şi 2 300 daN/cm². În zona superioară a betonului apar eforturi de compresiune ce dau naştere la deformaţii elastice. Această comportare este constantă pînă la ruperea betonului din zona întinsă. Betoanele cu adaos de cenuşă, prin caracterul plastic determinat de structura preponderent gelică, se fisurează la valori mai reduse ale momentului încovoietor. Este posibil ca microfisurarea, pînă la rupere, să se dezvolte la variaţii mai mari ale momentului încovoitor, determinînd valori ale R_{ti} superioare. Studii privind comportarea betoanelor cu cenuşă de Doiceşti la încovoiere au fost făcute de către I.C.I.M.C. [7.74]. În tabelul 7.21 se prezintă

Tabelul 7.21

Dozaj liant		Consistenţa	Raportul A/C	R_{ti} daN/cm²		Viteza de întărire R_7/R_{28}
Ciment kg/m³	Cenuşă (c) Zgură (z)			7	28	
150	15% z	Semi plastică	0,93	20	26	0,76
	15% z			16	24	0,66
	30% z			15	22	0,68
	30% c			14	17	0,82
	15%z+15%c			15	24	0,62
250	15% z	Semi plastică	0,64	38	42	0,90
	15% c			35	45	0,77
	30% z			30	41	0,73
	30% c			31	35	0,88
	15%z+15%c			29	34	0,85
300	15% z	Plastică	0,66	33	39	0,84
	15% c			34	—	—
	30% z			—	36	—
	30% c			34	37	0,91
	15%z+15%c			30	38	0,78

valorile R_{ti} pentru mai multe compoziţii. Pentru comparaţie, în acelaşi tabel se dau valorile R_{ti} pentru betoane cu adaos de zgură respectiv zgură + + cenuşă în cantităţi echivalente.

Se constată că odată cu creşterea dozajului de ciment şi păstrarea constanţei a raportului ciment/cenuşă, rezistenţele cresc. Comportarea este normală, ţinînd seama de axtivitatea hidraulică ridicată a cimentului care influenţează pozitiv, pînă la o anumită limită, creşterea rezistenţelor mecanice.

Pentru betoanele cu dozaje reduse de ciment efectul adaosului de cenuşă sau zgură, respectiv zgură + cenuşă, pînă la 30%, se manifestă prin obţinerea

de rezistenţe echivalente. Fac excepţie betoanele cu 30% cenuşă pentru care rezistenţele la 28 zile sînt mai reduse. Pentru aceste betoane, încercările la 7 zile au dus la concluzia că efectul adaosului nu se face resimţit, dat fiind acţiunea hidraulică lentă a cenuşilor şi a zgurilor la vîrste timpurii.

Pentru betoanele cu 250 kg/m³ ciment, rezistenţele sînt mai mari decît cele cu 150 kg/m³ atît la 7 zile, cît şi la 28 zile.

Rezultate mai concludente s-au obţinut pe betoanele cu 300 kg/m³ ciment. Acest fapt este determinat de conţinutul ridicat în CaO care asigură activarea atît a cenuşii, cît şi a zgurii.

Cercetările făcute în SUA [7.75] pe cenuşi zburătoare de compoziţii chimice diferite au permis să se tragă concluzia că rezistenţele la întindere din încovoiere la 28 de zile cresc atît cu procentul de cenuşă, cît şi cu $\Sigma SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$. Cantitatea optimă de cenuşă care asigură rezistenţe mai mari decît ale probelor martor este de 20%.

7.6.1.4. **Fragilitatea** Fragilitatea betonului F_c este proprietatea de a ceda la solicitări mecanice şi se estimează cu ajutorul raportului [7.76]:

$$F_c = \frac{10 \cdot R_t}{R_c} \tag{7.48}$$

Pentru comparaţie, s-a calculat fragilitatea la betoanele de ciment conform valorilor STAS 8000-67, fig. 7.61.

Rezultă că pentru betoanele pînă la marca B. 200 fragilitatea este scăzută. Comportarea la fragilitate diminuată a acestor betoane este determi-

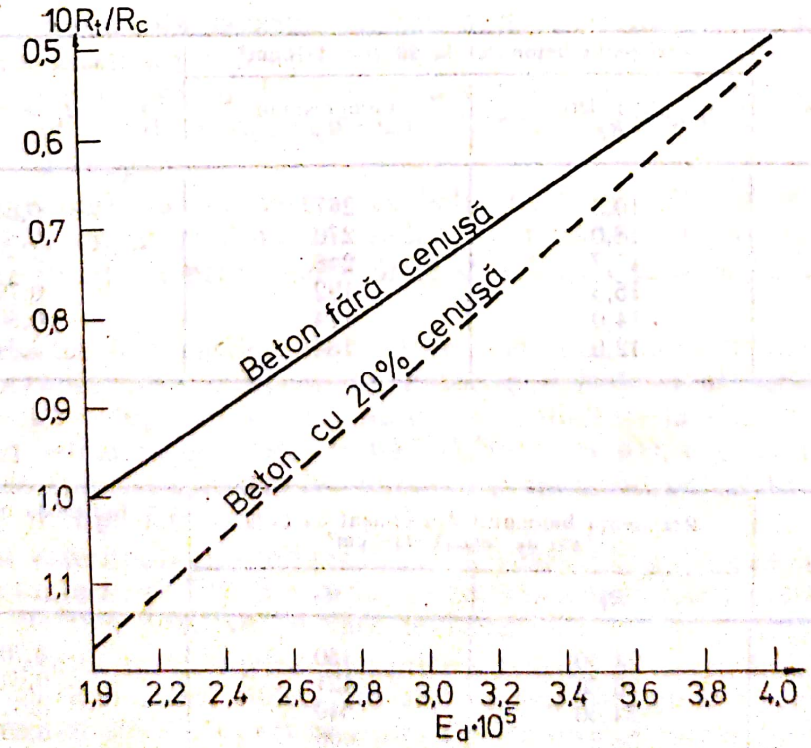


Fig. 7.61

nată de caracterul mai plastic al acestora, caracterizat prin coeficienţi de plasticizare ridicaţi. $\left(c_p = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_c}\right)$.

Betoanele de mărci superioare (B500—B800) sînt foarte fragile. Această proprietate le imprimă şi o rupere casantă, fiind caracterizate prin deformaţii elastice mari şi plastice scăzute ($\varepsilon_c \gg \varepsilon_p$) ceea ce determină ca c_p să fie scăzut.

În ipoteza că se extrapolează valorile rezistenţelor la compresiune, se ajunge la betonul ideal elastic, cu casanţa maximă, caracterizat prin ε_c maxim şi $\varepsilon_p = 0$, în consecinţă fără coeficient de plasticizare.

Betoanele cu cenuşă, datorită modificărilor structurale imprimate de cenuşă prin diminuarea componentelor cristaline, au o comportare mai elastică şi creşterea componentelor gelice caracterizate prin deformaţii, plastic-vîscoase, coeficientul de plasticizare cît şi fragilitatea trebuie să crească. Prelucrînd datele insuficiente publicate [7.77; 7.78], şi redate în tabelul 7.22 *a*, *b* s-a ajuns la părerea că betoanele cu adaos de cenuşă de 20% pentru $R_c = 250$ daN/cm² şi $R_t = 17{,}7$ daN/cm², fragilitatea este de 0,71 în timp ce la betoanele fără cenuşă pentru o marcă echivalentă $F_c = 0{,}76$.

Introducerea cenuşii în beton, aşa cum era de aşteptat, determină o creştere a coeficientului de fragilitate concomitent cu micşorarea casanţei şi creşterea indicelui de plasticizare. Concluzia este confirmată de accentuarea acestor caracteristici la betoanele cu adaos de 40 şi 50% cenuşă în raport cu betonul de referinţă cu 0% cenuşă, respectiv cu betonul interpretat, cu 20% cenuşă.

Tabelul 7.22 a

Adaos de cenuşă	Rezistenţa betonului la 90 zile daN/cm²		Indice de fragilitate $I_f = \frac{10R_t}{R_c}$
	Întindere R_t	Compresiune R_c	
0	18,3	267	0,68
10	18,0	270	0,67
20	17,7	248	0,71
30	15,3	192	0,79
40	14,0	174	0,80
50	12,6	134	0,94

Tabelul 7.22 b

Vîrsta betonului zile	Rezistenţa betonului din ciment cu 20% adaos de cenuşă daN/cm²		Indice de fragilitate $I_f = \frac{10R_t}{R_c}$
	R_t	R_c	
3	24,50	350	0,70
7	26,50	421	0,64
28	34,00	540	0,62
90	36,25	606	0,59

Scanned with OKEN Scanner

7.6.2. Rezistenţa la solicitări dinamice

Solicitările dinamice se caracterizează prin creşterea bruscă a forţei, fie pînă la valoarea de rupere, fie sub această valoare. În primul caz, materialul cedează la un singur ciclu de încărcare, iar în al doilea ruperea se produce ca rezultat al amplificării defectelor structurale ale materialului, soldate cu distrugerea sa, precedată de microfisurare.

Principalele rezistenţe la solicitări dinamice sînt: rezistenţa la compresiune prin şoc şi oboseală.

7.6.2.1. **Rezistenţa la compresiune prin şoc.** R_s. Se calculează cu relaţia:

$$R_s = \frac{G\sum_1^n h_n}{V} \left[\frac{\text{daN}}{\text{cm}^3}\right] \tag{7.49}$$

în care:

$G\sum_1^n h_n$ este suma lucrărilor mecanice de cădere a berbecului;

V — volumul probei.

Rezistenţa la şoc creşte cu rezistenţa la compresiune după o ecuaţie aproape liniară. Datorită caracterului casant, betonul are o rezistenţă la şoc scăzută fapt ce impune ca la solicitările dinamice mari să se introducă polimeri, armături etc.

7.6.2.2. **Rezistenţa la oboseală.** Este o caracteristică importantă a betonului pentru care nu există încă studii suficiente. În prezent numeroase laboratoare efectuează cercetări pentru determinarea rezistenţei la oboseală prin aplicarea solicitărilor variabile, oscilante sau alternante, între 0,5 şi 0,8 din rezistenţa statică de rupere.

Experimental s-a demonstrat că betonul, ca şi alte materiale, prezintă o rezistenţă la solicitări dinamice reduse. Fenomenul, denumit oboseală dinamică, este justificat prin modificările structurale ce apar în beton la solicitările ciclice.

Sub efectul încercărilor alternative, betonul suferă modificări de adeziune şi coeziune între componenţi, datorită defectelor structurale şi dislocaţiilor, atingînd după un anumit număr de solicitări la stadiul de oboseală.

Pentru betoanele cu marca B.100, B.200 şi B.400, rezistenţa la oboseală în funcţie de valorile solicitărilor maxime şi numărul de cicluri de încărcare este redată în fig. 7.62.

Studii referitoare la comportarea la oboseală a betoanelor cu cenuşă au fost efectuate în [7.79]. S-a dedus că cenuşa ameliorează rezistenţa la oboseală prin efectele pozitive pe care le imprimă:

— Evoluţia rezistenţelor mecanice extinsă la timpi îndelungaţi, care determină în final mărci superioare atît pentru betoanele la care s-a substituit cimentul cu 20—25%, cît mai ales pentru cele la care s-a adăugat cenuşa direct la preparare;

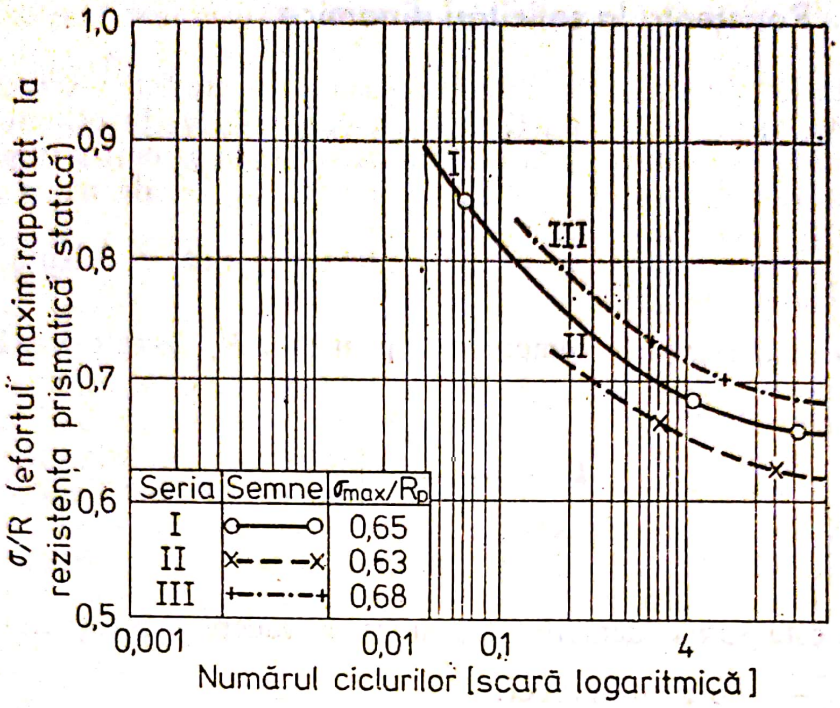


Fig. 7.62

— în ipoteza utilizării unui ciment cu $C_3S > 50\%$ fără adaosuri care poate utiliza 30—35% cenușă;

— reducerea raportului A/L respectiv ameliorarea lucrabilității prin efectul de „rulment" al cenușii, folosită direct la prepararea betoanelor cu mărirea compatității. Acest efect se poate anula la cimenturile mixte prin măcinarea concomitentă a clincherului cu cenușa, prin distrugere;

— micșorarea contracției și a tendinței de fisurare, ca rezultat al diminuării de pori capilari, cu rol dominant asupra cuplului contracție-umflare. Atît contracția cît și umflarea, fiind fenomene care dau inconstanță de volum, sînt covariante cu tendințele de fisurare;

— creșterea rezistenței de înmuiere prin diminuarea fenomenului de adsorție și difuzie capilară;

— mărirea rezistențelor la agresivitatea chimică atît a betonului, cît și a armăturilor precum și diminuarea efectului reacțiilor alcalii-agregat.

7.7. DEFORMAȚIILE BETONULUI CU ADAOS DE CENUȘĂ

La beton în funcție de factorii care le generează apar:

— deformațiile de dilatare termică și contracție provocate de efectul variațiilor de temperatură;

— deformațiile de contracție și umflare ce apar la modificarea apei din porii capilari;

— deformații elastice-vîscos-plastice, generate de acțiunea sarcinilor exterioare de lungă sau scurtă durată.

7.7.1. Dilatarea şi contracţia termică

Dilatarea betonului se datoreşte creşterii temperaturii şi are un efect volumetric. Avînd în vedere că la proiectarea, executarea şi funcţionarea multor construcţii apare dominantă lungimea în raport cu celelalte dimensiuni, dilatarea termică se apreciază după coeficientul calculat cu formula:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l \Delta t} \left[\frac{\text{mm}}{\text{m°C}}\right] \tag{7.50}$$

în care: Δ este alungirea elementului, în mm;
Δt — diferenţa de temperatură, în °C;
l — lungimea iniţială, în m.

Coeficientul liniar de dilatare intervine în calculele elementelor de beton care lucrează la variaţii de temperatură.

Pentru practică, în limitele de temperatură —15°C+15°C, coeficientul de dilatare variază între 9° şi 11°C 10 mm/m°C.

Pentru temperaturi mai mari de 50°C, α nu mai variază liniar cu temperatura, alura curbei respectînd legea exponenţială de evoluţie.

La elementele de beton, la care nu se pot neglija şi grosimea în raport cu lungimea, intervine în calcule coeficientul volumetric, dat de relaţia:

$$\beta = \frac{\Delta V}{l^3 \Delta t} \; [\text{mm}^3/\text{m°C}] \tag{7.51}$$

De acest coeficient trebuie ţinut seama la: betoanele masive, baraje, fundaţii. Betonul este un material polifazic cu mulţi componenţi tabelul 7.23. Atît coeficientul α cît şi β variază diferenţiat pentru piatra de ciment (tabelul 7.23) agregate (tabelul 7.24), apa şi aerul din structura betonului.

Acest fapt generează tensiuni interne şi microfisuri atît prin creşterea lui α cu temperatura, cît şi prin coeficienţii de dilatare diferenţiaţi la creşteri echivalente de temperatură. Acest fenomen poartă denumirea generală de dilatare termo-diferenţială. [7.80].

Tabelul 7.23

Cimentul	10^{-6}
Portland alitic	12,3
Portland normal	9,3
Portland belitic	7,9
Portland bogat în C_3A	6,8
Portland bogat în C_4A	6,3
Aluminos	6,8

Tabelul 7.24

Intervalul de temperatură	40—100°C 10^{-6}	400—500°C 10^{-6}
Andezit	8,3·10	11,3·10
Granit	8,0·10	14,8·10
Calcar	9,1·10	15,7·10
Gresie	11,8·10	17,6·10

Opinia noastră este că pentru a evita efectele defavorabile ale gradienților de temperatură și implicit a valorilor neuniforme ale coeficienților α, în practică să se utilizeze betoane de compoziție variabilă, care să asigure micșorarea și uniformizarea dilatării, deci compatibilitatea termică. Betoanele cu cenușă după datele lui S. Meyers [7.81] ar trebui să posede un coeficient de dilatare termic mai redus cu 10—15% decît betoanele obișnuite dat fiind conținutul scăzut în $Ca(OH)_2$ liber.

După opinia noastră problema este mai complexă. La betoanele cu cenuși pînă la temperatura de 110°C, dat fiind raportul dintre porii capilari și porii de gel mai redus, dilatarea termică este mai mare întrucît au o contracție mai redusă care se suprapune peste dilatarea termică.

Peste 110°C, avînd în vedere că urmează evaporarea apei de gel, care dă naștere la contracții mai mari decît la betoanele obișnuite — ținînd seama de volumul și distribuția acestor pori, dilatarea termică este mai redusă.

În tabelul 7.25 se dau valorile coeficienților betonului în funcție de cantitățile de cenușă.

Tabelul 7.25

Liant, %		Agregate de rîu 0/16 mm	Coeficient de dilatație liniară x 10^{-4}
Ciment	Cenușă		
100	0	1850	8,8
90	10	1860	8,3
80	20	1865	8,1
70	30	1865	7,8
60	40	1860	7,5

7.7.2. Contracția și umflarea

Contracția și umflarea betonului se caracterizează prin modificări ale dimensiunilor probelor de beton pe parcursul întăririi sub influența variațiilor hidrometrice.

Contracția betonului este determinată de contracția pietrei de ciment. Piatra de ciment prezintă dcuă tipuri de contracții: contracție plastică sau intrinsecă și contracție la uscare, denumită ecologică.

Primul tip de contracție se produce imediat după amestecarea cimentului cu apa, fiind provocată de legarea apei în compuși de hidratare și de sorbția apei de către nucleele nehidratate.

Contracția și umflarea sînt fenomene reversibile în funcție de raportul dintre umiditatea betonului și umiditatea relativă.

Procesul de reversibilitate are o tendință de amortizare a amplitudinii (fig. 7.63) determinată de îmbătrînirea geluriior care își alternează sensibilitatea la variațiile umidității.

Contracția intrinsecă generează tensiuni interne care afectează structura de rezistență, limitînd atingerea caracteristicilor girate de potențialul de tratare. Ea poate fi diminuată prin revibrarea betoanelor în perioada de priză.

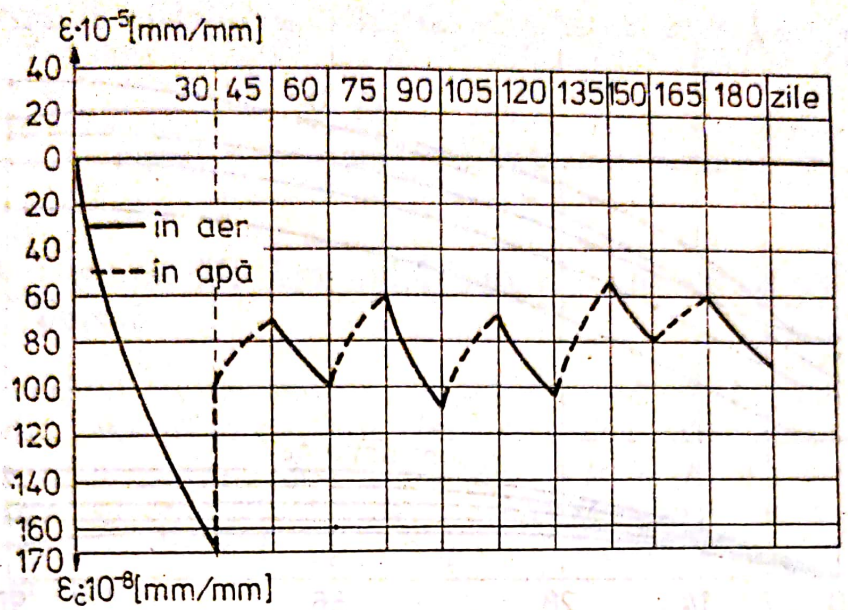


Fig. 7.63

Contracţia, prin consecinţele pe care le produce asupra betonului (tensiuni interne, microfisuri, pierderea de eforturi în betonul precomprimat etc.) influenţează negativ toate proprietăţile betonului, din care cauză afost detaliat studiată [7.82].

Contracţia betoanelor depinde de mulţi parametri: natura şi dozajui de ciment, raportul A/C, natura şi cantitatea de agregate, condiţiile de întărire, influenţa adaosurilor.

Interdependenta între contracţia betonului ε_b şi a pietrei de ciment ε_c se exprimă prin relaţia:

$$\varepsilon_b = \frac{\varepsilon_c}{1 + \alpha \frac{V_a}{V_c}} \tag{7.52}$$

în care: V_a, V_c reprezintă volumul agregatelor, respectiv volumul pietrei de ciment.

α — coeficient de proporţionalitate ce depinde de tipul betonului.

La betoanele cu adaos de cenuşă, contracţia poate să fie diminuată prin acţionarea asupra factorilor din relaţia (7.52).

În acest context substituirea cimentului cu adaos de cenuşă, determină reducerea contracţiei pietrei de ciment, precum şi volumului agregatelor, prin efectul fizic al cenuşii.

Suplimentar, betoanele cu adaos de cenuşă au o contracţie mai redusă datorită următoarelor cauze:

— efectului de lubrifiere care determină reducerea raportului A/C cu păstrarea constantă a lucrabilităţii;

— diminuarea porilor capilari prin conţinutul de apă evaporabilă pînă la 110°C, cu caracter reversibil la reumezire;

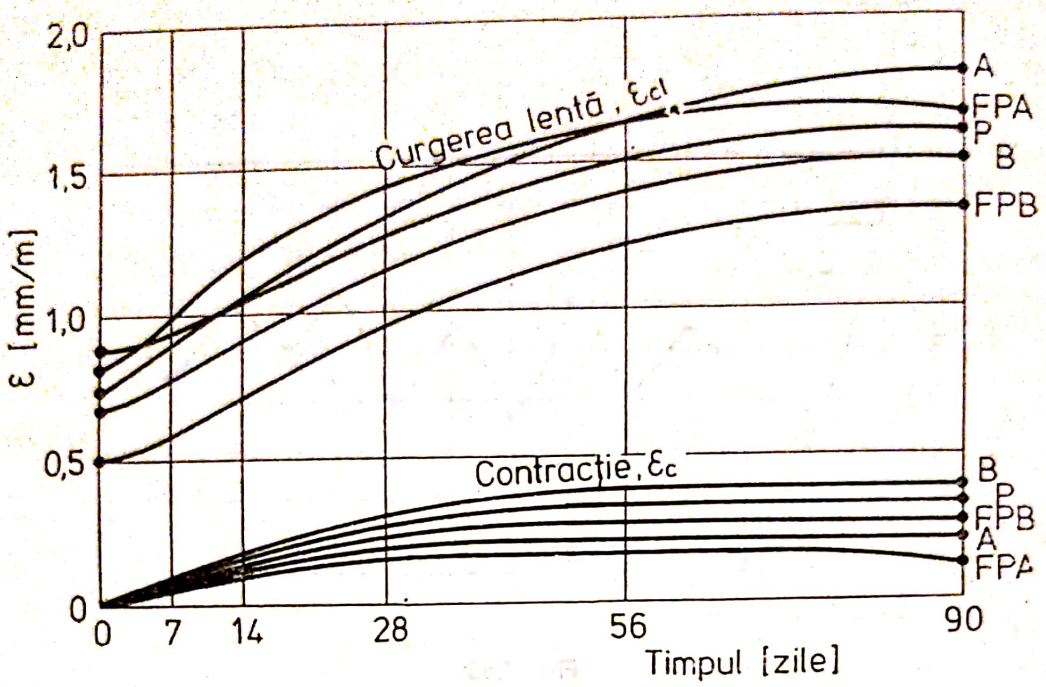


Fig. 7.64

— tendința capacității de reținere a apei și cedării într-un interval mai lung și la temperaturi mai ridicate prin hidrofilia mai mare a particulelor de cenușă.

În fig. 7.64 se prezintă valorile contracției în funcție de tipurile de cimenturi cu și fără adaosuri de cenușă, iar în fig. 7.65 se dau valorile contracției la dozaje diferite de cenușă.

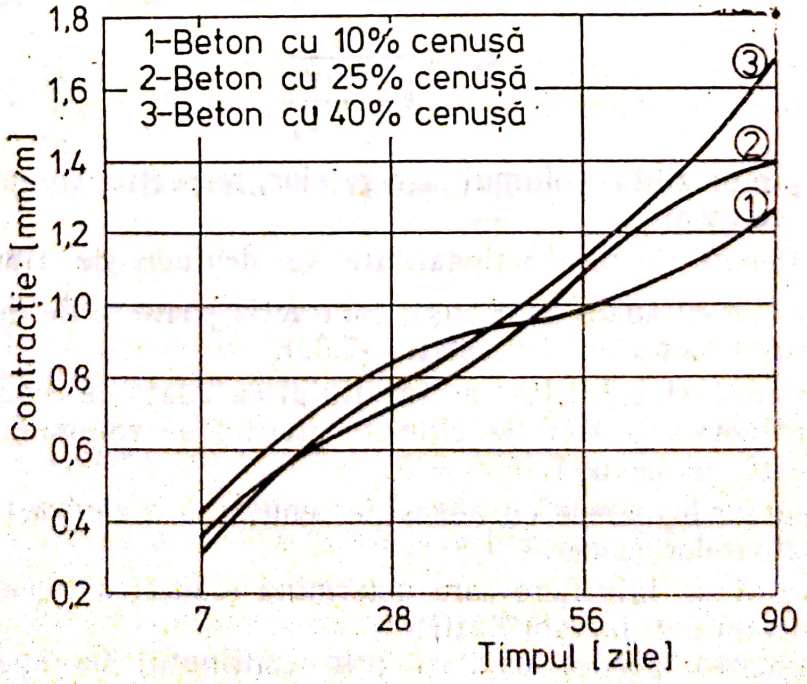


Fig. 7.65

Observaţiile, stabilite la rezistenţe mecanice, se pot extrapola şi în cazul contracţiei în sensul că există un adaos optim de cenuşă (20—25% cenuşă), care asigură o reducere maximă a contracţiei.

Betoanele cu cantităţi mai mari de 35% cenuşă dau contracţii sporite determinate de înrăutăţirea compoziţiei granulometriee, în special în parte ină.

7.7.3. Deformaţiile betonului sub sarcină de scurtă şi lungă durată

Experimental s-a demonstrat că betonul, sub efectul solicitărilor de scurtă durată, prezintă deformaţii elastice-vîscos-plastice (ε_e, ε_p, ε_v).

Ţinînd seama de interdependenţa dintre R şi E, parametrii de care depinde marca betonului, influenţează analog şi valorile lui E. În consens cu acestea, evoluţia lui E în timp, respectă o lege exponenţială similară cu a lui R_c, de tipul

$$E_t = E\,(1 - e^{\beta t}) \tag{7.53}$$

unde E este modulul la un tip oarecare, t;

E_t — modulul maxim posibil;

β — coeficient experimental legat de biografia betonului.

În ipoteza cînd peste deformaţiile elastice se suprapun cele plastice şi acest fapt este tipic pentru betoanele de marcă redusă, raportul între efort şi deformaţiile ε şi ε_p defineşte modulul de elasticitate-plasticitate E_{ep}.

$$E_{ep} = \frac{\sigma}{\varepsilon_e + \varepsilon_p} + \frac{\sigma}{\varepsilon_{ep}} \tag{7.54}$$

în care:

$$\varepsilon_{ep} = \varepsilon_e + \varepsilon_p \tag{7.55}$$

Între E şi E_{ep} admiţînd valoarea constantă a efortului σ, există relaţia:

$$E_{ep} = E\frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_p} \tag{7.56}$$

Raportul $\frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_p} = \lambda$, reprezentînd coeficientul de plasticitate al betonului care prezintă interes şi pentru betoanele cu cenuşă.

Pentru utilizarea metodelor nedistructive şi cunoaşterea coeficientului lui Poisson se pot determina şi modulele de elasticitate E_d dinamice ale betonului.

Între E_d şi E există relaţia [7.83]:

$$\frac{E_d}{E} = K \tag{7.57}$$

K depinde de σ_{min} utilizat la determinarea lui $E = \frac{\sigma}{c}$,

$$(\sigma_{min} = 0{,}3 \ldots 0{,}5;\ K = 1 \ldots 1{,}1).$$

La betoanele cu cenuşă, din cauza creşterii fazei gelice în detrimentul fazei cristaline prin legarea $Ca(OH)_2$ liber în hidrocomponenţii coloidali, deformaţiile plastice sînt mai mari, ceea ce afectează elasticitatea respectiv reducerea modulilor de elasticitate cu circa 15%.

În fig. 7.66 se prezintă valorile modulului de elasticitate pentru betoanele cu cenuşă în funcţie de rezistenţa la compresiune.

Diminuarea modulului de elasticitate cu adaosul de cenuşă scade rigiditatea elementelor de beton şi beton armat, îmbunătăţind comportarea la solicitările statice şi dinamice prin diminuarea volumului de fisuri.

Există şi în acest caz un optim de adaos de cenuşă indiferent de modul de folosire (ca substituent al cimenturilor sau ca adaos direct la prepararea betoanelor).

La betoane cu adaosuri de cenuşă (50—70%) se reduc considerabil, odată cu rezistenţele mecanice şi modulii de elasticitate.

Dată fiind corelaţia directă între R_c şi E, factorii analizaţi pentru betoane cu cenuşă la pct. 7.6 se pot extrapola direct şi pentru evaluarea influenţei lor asupra modulului de elasticitate. Valabilitatea acestei corelaţii permite să se utilizeze raţional betoanele cu adaos de cenuşă şi în dependenţă de deformaţiile elastico-plastice.

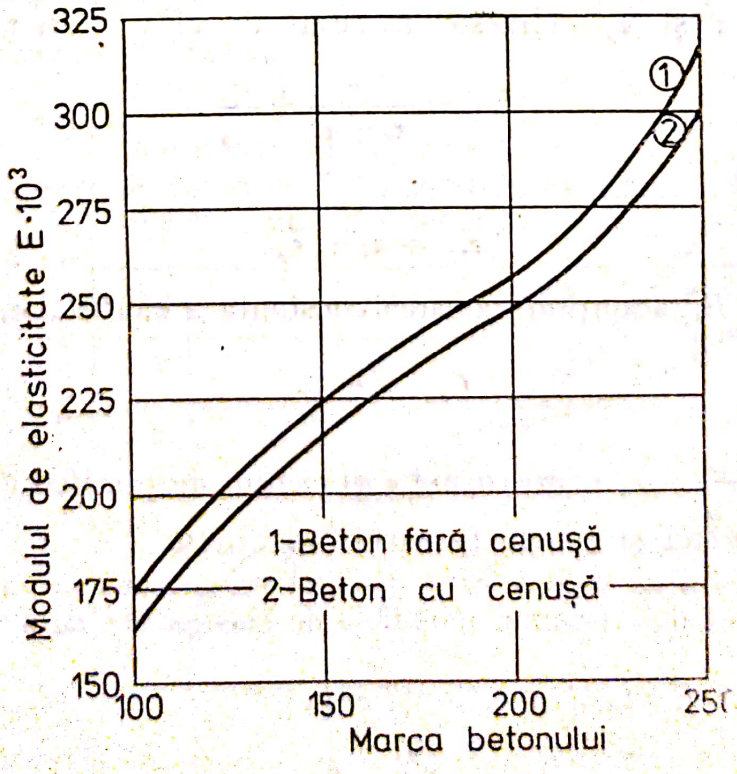


Fig. 7.66

Deformaţii la solicitări de lungă durată. Deformaţiile vîscos-plastice sînt funcţie de valoarea tensiunilor, iar în ipoteza în care nu se respectă eforturile care asigură amortizarea lor în timp, se atinge deformaţia limitei de rupere la care betonul cedează. Pentru evitarea acestei situaţii $\sigma_{inc} \leqslant \sigma_{npa}$, avînd valori între 0,3 şi 0,5, ipoteză în care deformaţiile în timp nu ajung la valoarea limită de rupere. Pentru cazul în care $\alpha > 0{,}6$ betonul cu cenuşă cedează prin oboseală statică.

Oboseala statică este rezultatul apariţiei şi dezvoltării microfisurilor în timp ,sub efectul sarcinilor de încărcare constante, mai mari decît sarcinile prescrise în exploatare. Microfisurile evoluează concomitent cu deformaţia vîscos-plastică pînă la ruperea betonului.

Din aceste considerente, în exploatare, betonul este solicitat la eforturi ce respectă legea logaritmică de amortizare care este:

$$d\varepsilon_{vp} = K_3 \ln dt \tag{7.58}$$

Pentru ca această relaţie să fie valabilă σ_{inc} rămîne constant între 0,3 şi 0,5 σ_{rup}. Pentru betonul ideal elastic, $R_c > 1300$ daN/cm², la solicitări $\sigma_{inc} = 0{,}9...0{,}95\sigma_{rup}$ ruperea se face brusc fără manifestarea deformaţiilor voscos-plastice, curba de deformaţie variind liniar după relaţia:

$$d\varepsilon = K' dt \tag{7.59}$$

Betoanele cu adaos de cenuşă au o comportare elastică-vîscos-plastică diferită de a betoanelor obişnuite, datorită modificărilor pe care le generează din punctul de vedere al microstructurii şi a raportului între fazele hidratate. Evaluarea adaosului de cenuşă asupra acestor deformaţii, trebuie tratată distinct, în funcţie de modul de utilizare.

În alternativa introducerii ca adaos la măcinare clincherul, ţinînd seama de faptul că standardele în vigoare nu admit depăşirea a 15% cenuşă, în practica curentă nu se sesizează modificări importante ale proprietăţilor acestor betoane în raport cu cele fără. În laboratoare s-au făcut studii privind efectul adaosurilor sporite de cenuşă la măcinarea clincherului.

Deşi nu există o concordanţă liniară între valorile rezistenţelor mecanice şi deformaţii, se poate totuşi accepta teza conform căreia modificările pe care le imprimă cenuşa asupra rezistenţelor pot fi luate în considerare şi folosite ca şi criterii de interpretare a deformaţiilor la sarcini de scurtă şi lungă durată.

În tabelul 7.26 se dau valorile deformaţiilor ε_c, ε_{vp}, ε_{c1} şi măsurile curgerii lente pe betoane realizate cu cimenturi alitice, portland şi belitice cu adaosuri variabile de cenuşă. Luînd drept criteriu de comparaţie măsura curgerii lente, rezultă că cele mai mari valori reprezintă betoanele cu cimenturi belitice şi cele cu cimenturi cu adaos de cenuşă.

Explicaţia este determinată de faptul că în acest caz se formează cantităţi mari de geluri care sporesc capacitatea de deformabilitate.

Un alt factor semnalizat de autor [7,84], cu contribuţii esenţiale asupra deformabilităţii, îl constituie cantitatea de $Ca(OH)_2$ prezentă în beton. Se

Tabelul 7.26

Ciment	Adaos de zgură %	Eforturi de încărcare daN/cm² și deformația elastică $\frac{\sigma}{\varepsilon e}$ mm/m	Timpul de menținere sub sarcină zile	Deformația vîscos-plastică εvp mm/m	Deformația la curgere lentă εcl	Măsura curgerii lente $\frac{\varepsilon cl}{\sigma} 10^{-3}$
Portland	10	109	7	0,89	0,48	4,30
			28	1,71	1,08	9,99
		0,9	56	2,42	1,48	12,70
			90	2,72	1,45	13,40
	25	102	7	0,94	0,58	5,7
			28	1,84	1,19	11,7
		0,81	56	2,51	1,46	13,6
			90	2,88	1,49	14,2
	40	96	7	0,74	0,43	4,48
			28	1,80	1,06	11,0
		0,93	56	2,45	1,37	14,35
			90	3,04	1,57	16,30

știe că la hidratarea cimentului rezultă cantități variabile de $Ca(OH)_2$ sub formă de rețele tridimensionale, în funcție de natura mineralogică a cimentului și cantitatea de adaos de cenușă.

Dispunerea în rețele tridimensionale contribuie la formarea și consolidarea structurii de rezistență precum și la îmbunătățirea comportării elastice în comparație cu componentele gelice.

În cazul betoanelor cu cimenturi cu adaos de cenușă, creșterea cantităților de geluri pe seama reducerii fazelor cristaline de $Ca(OH)_2$ modifică comportarea reologică în sensul creșterii componentelor vîscos-plastice în detrimentul celor elastice. Acest fapt are drept rezultat că betoanele realizate chiar cu cimenturi alitice cu conținut de 10—25—45% cenușă. posedă deformații elastice-vîscos-plastice asemănătoare cu cele ale cimenturilor cu un conținut mai scăzut în $Ca(OH)_2$, ca de exemplu: portland, inferioare, belitice etc. Pentru același tip de ciment, mărimea cantității de cenușă determină creșterea deformațiilor vîscos-plastice, plasticizarea și în consecință scad modulii de elasticitate.

Pentru cimenturile cu conținut scăzut în C_3S adaosurile de cenușă trebuie să fie reduse întrucît aportul hidraulic este limitat, iar în cazul utilizării cantităților mai mari de cenușă, partea disponibilă preponderentă ameliorează în mică măsură compoziția granulometrică.

Pentru agregatele lipsite de parte fină, contribuie numai cu un procent redus la ameliorarea compoziţiei granulometrice, restul avînd efecte negative asupra tuturor proprietăţilor betonului, implicit a deformaţiilor.

Pentru betoanele la care cenuşa se foloseşte ca adaos direct la preparare, problema se modifică într-o oarecare măsură prin două efecte suplimentare:

— efectul de ameliorare a lucrabilităţii, prin formele sferice şi sticloase, care permit reducerea raportului A/L cu consecinţele pozitive cunoscute;

— aportul suplimentar efectului hidraulic al cimentului, care determină majorarea de liant cu consecinţe, de asemenea, pozitive asupra rezistenţelor mecanice şi a schimbării raportului între fazele cristaline şi gelice.

Există în aceste alternative ale utilizării, o cantitate optimă de cenuşă în dependenţă de compoziţia mineralogică a cimenturilor şi a dozajului de ciment. La luarea în considerare a acelor modificări ale proprietăţilor, ţinînd seama şi de aspectele sesizate anterior, problemele rămîn nemodificate.

7.8. RUPEREA BETOANELOR CU CENUŞĂ

Caracterul ruperii betonului depinde de natura solicitării. Pentru betoanele cu cenuşă, care au fost mai puţin studiate decît cele obişnuite, sînt importante fenomenele de rupere care apar la solicitările de compresiune întindere şi încovoiere, care prezintă aspecte particulare ce se pot încadra în cadrul unei teorii generale.

Cercetarea proceselor care se desfăşoară la ruperea betonului trebuie efectuată ţinînd seama de fazele care preced acest fenomen.

Pe parcursul succesiunii acestor faze, au loc modificări ale micro şi macrostructurii betonului, care în fază finală, pe măsura creşterii solicitărilor, se măresc eforturile interioare, determinînd amplificarea acestor procese, urmată de cedare.

Încă din faza de întărire, betonul este un material polifazal, microporos şi microfisurat.

Microfisurile care apar în beton, atît ca rezultat al tensiunilor interioare din perioada formării structurii de rezistenţă, cît şi ca rezultat al eforturilor interioare generate de solicitările exterioare, au un efect convergent. Apariţia şi dezvoltarea lor se poate face la suprafaţa de contact între agregate şi mortar, în interiorul agregatelor sau în interiorul pietrei de ciment. microfisurile pot apărea fie într-una, fie în mai multe faze — succesiv sau simultan.

Pentru betoanele cu cenuşă de marcă inferioară, procesul de microfisurare şi dezvoltare pînă la rupere are loc în secţiunea cea mai slabă, care pentru aceste betoane este piatra de ciment cu cenuşă.

Aceste considerente sînt teoretic valabile cu condiţia ca agregatele să posede o rezistenţă normală, iar între piatra de ciment cu cenuşă şi agregate să existe o adeziune puternică.

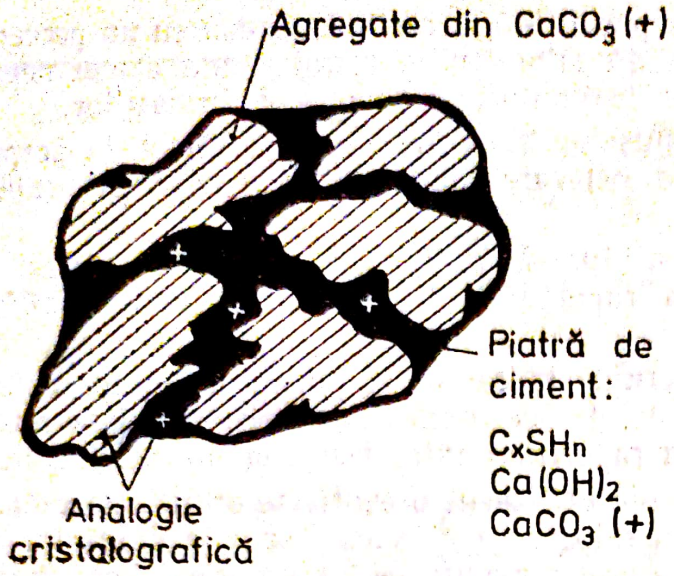


Fig. 7.67

Pentru betoanele cu cenușă de rezistență medie, apariția și dezvoltarea microfisurilor și a fisurilor pînă la rupere se poate face prin piatra de ciment cu cenușă, concomitent cu distrugerea adeziunii dintre aceasta și agregate.

La betoanele cu cenușă, de mărci superioare în cazul în care nu se utilizează agregate din roci rezistente, dat fiind rezistența mare a pietrei de ciment cu cenușa, ruperea se face prin apariția și dezvoltarea in interiorul agregatelor și la interfața agregate-piatră de ciment.

Se pot observa în acest caz agregatele rupte iar altele dislocate din structura betonului. Există situații în care între piatra de ciment și agregate se stabilesc legături de epitaxie, care determină o adezivitate mare între cele două componente, fapt ce contribuie la mărirea rezistențelor betonului, mai ales a betoanelor de calitate superioară, care cedează prin distrugerea adeziunii. Aderența epitaxică se formează în ipoteza unei similitudini cristalografice între componenții mineralogici ai pietrei de ciment și a agregatelor (fig. 7.67). Se observă că fețele reticulare ale pietrei de ciment se dezvoltă și se întrepătrund cu planurile reticulare ale agregatelor.

Aderența prin epitaxie se realizează mai ușor la piatra de ciment cu cenușă și agregatele bogate în SiO_2, dată fiind compotibilitatea și analogia chimică și fizică între SiO_2 din piatra de ciment și agregate.

Fenomenul este analog cu cazurile de aderență epitaxică dată ca exemplu dintre agregatele calcaroase și $Ca(OH)_2$ carbonatat din betoanele obișnuite. Pentru betoanele cu cenușă, o aderență mai puternică poate fi realizată prin legături de chemosorbție între SiO_2, Al_2O_3 din cenușă și unii componenți bazici din agregate.

În practică, pentru realizarea de betoane din cenușă cu proprietăți superioare, caracterizate prin tendință de microfisurare redusă, apariția și dezvoltarea fisurilor la valori mari ale eforturilor se poate realiza prin asigurarea conlucrării celor trei faze. Determinarea momentului de apariție se face cu metode bazate pe principii ultrasonice, microscopice, evaluarea intensității zgomotelor generate de fenomenele de cedare structurală.

Din cercetarea alurei curbei ruperii probelor din beton cu adaos de cenușă, la compresiune centrică, se observă apariția unor fisuri longitudinale în momentul în care deformațiile la întindere $\varepsilon_i = 0{,}11$ mm/m (fig. 7.68).

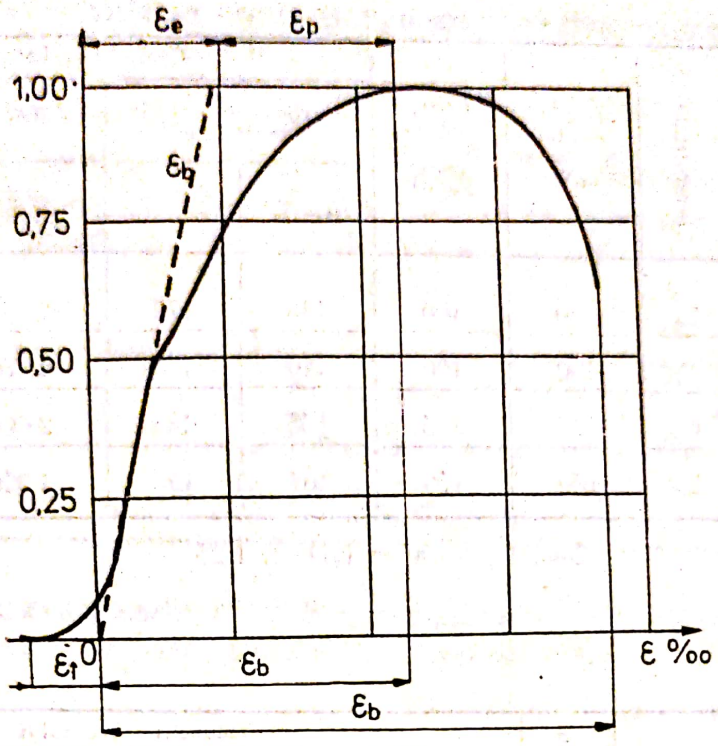


Fig. 7.68

7.9. CALCULUL COMPOZIŢIEI BETONULUI CU CENUŞĂ

a) După Instrucţiunile tehnice [7.7] C 189-79, pentru 1 m³ beton cu cenuşă, calculul cantităţilor componenţilor se face pe baza relaţiei:

$$\frac{C}{\rho_c} + \frac{T}{\rho_T} + \frac{A_{ag}}{\rho_{ag}} + A + p = 1\,000 \text{ dm}^3 \qquad (7.60)$$

în care: c este cantitatea de ciment, în kg/m³;

ρ_c — densitatea cimentului, (3 kg/dm³);

T — cantitatea de cenuşă tip CTE, în kg/m³;

ρ_T — densitatea cenuşii egală cu 2 kg/m³;

A_{ag} — cantitatea de agregate în stare uscată, în kg/m³;

ρ_{ag} — densitatea agregatelor (= 2,7 kg/m³);

P — volumul aer oclus — circa 20 dm³/m³ în caznorm al şi 30—40 dm³/m³ la utilizarea aditivului Disan.

Pentru betoanele simple de marcă B 100—CT adaosul de cenuşă va fi egal cu cel de ciment, iar pentru marca B 200—CT se ia 40% din dozajul de ciment. Pentru betoanele armate dozajul mediu de ciment se prevede la 240 kg/m³, iar cantitatea de apă în toate situaţiile se determină prin încercări preliminarii pentru asigurarea lucrabilităţii necesare.

În tabelele 7.27, 7.28 se dau compoziţiile pentru betoanele B 100—CT şi B 250—CT.

Tabelul 7.27

Marca betonului	Lucrabilitate	Dozaj minim de ciment kg/m³	Dozaj cenuşă termocentrală kg/m³	Compoziţia betonului			
				Cantitatea orientativă de apă, l/³		Agregat total 0...13 mm, kg/m³	
				Cenuşă Mintia	Cenuşă Işalniţa	Cenuşa Mintia	Cenuşă Işalniţa
B 25-CT	L_2	50	100	140	170	2.140	2.060
B 50-CT	L_2	100	100	140	170	2.100	2.020
B 75-CT	L_2	125	125	155	185	2.000	1.920
B 100-CT	L_2	150	150	165	195	1.920	1.840

Obs. L_2 $W = 1{,}11 \ldots 1{,}25$

Tabelul 7.28

Marca betonului	Domeniul de utilizare	Tipul cimentului	Compoziţia betonului					
			Dozaj de ciment kg/m³	Dozaj de ciment kg/m³	Cantitatea orientativă de apă l/m³		Agregat total 0....31 mm kg/m³	
					Cenuşă Mintia	Cenuşă Işalniţa	Cenuşă Mitia	Cenuşă Işalniţa
B 150-CT	Beton simplu	M 30	225±20	130	160	190	1890	1810
	Beton armat	Pa 35	240±20	100	180	200	1865	1810
B 200-CT	Beton armat	Pa 35	260±20	100	185	205	1830	1776
B 250-CT	Beton armat	Pa 35	295±20	100	190	210	1787	1733

Lucrabilitate

Categoria Grad de compactare

L_2..... $W = 1{,}11 \ldots 1{,}25$

L_3..... $W = 1{,}04 \ldots 1{,}10$

Compoziţia betonului se stabileşte în mod definitiv după încercările făcute la 28 zile pe compoziţii preliminare cu relaţia:

$$R \frac{R_c^n}{R_c^{28}} \geqslant R_{min} \qquad (7.61)$$

în care: R este rezistenţa medie la compresiune pentru compoziţia preliminară, în daN/cm²;

R_c^{28} — rezistenţa efectivă medie la compresiune a cimentului la 28 zile, în daN/cm²;

R_c^n — rezistenţa nominală la compresiune a cimentului, în daN/cm²;

R_{min} — rezistenţa minimă admisibilă la compresiune la încercările preliminare, în daN/cm² (tabelul 7.29).

Tabelul 7.29

Marca betonului	50	75	100	150	200	250
R_{min}	70	95	120	185	235	285

b) **După instrucţiunile I.C.P.M.C.** compoziţia betonului cu adaos de cenuşă se stabileşte conform datelor din tabelul 7.30.

Tabelul 7.30

Marca betonului	Tipul cimentului	Compoziţia betonului, kg/m³			
		Dozaj ciment	Dozaj cenuşă	Dozaz apă	Agregat total
B 200-CT	Pa 35	280—300	60	185—200	1870—1835
	P 40	240—260	100	180—190	1850—1820
B 250-CT	Pa 35	135—340	60	190—210	1840—1800
	P 40	270—290	100	180—200	1860—182
	P 45	270—280	100	180—200	1860—1830

Calculul cantităţilor se face cu relaţia (7.60).

Cantitatea totală de agregate se calculează cu relaţia:

$$A_{ag} = \rho_{ag}\left(1000 - \frac{C}{\rho_c} - \frac{T}{\rho_t} - A - P\right) \qquad (7.62)$$

Cantitatea de apă se determină pentru a asigura lucrabilitatea respectiv tasarea redată în tabelul 7.30.

Densitatea betonului proaspăt se determină cu formula:

$$\rho_{bp} = C + T + A + A_{ag} \qquad (7.63)$$

Pe baza calculului efectuat, se vor turna corpuri de probă pentru încercări preliminare efectuate pe două compoziţii pentru fiecare marcă de beton:

— o compoziţie cu dozajele minime de ciment şi maxime de cenuşă (tabelul 7.30);

— o compoziţie cu dozaj mărit de ciment cu 20 kg/m³ şi redus cu aceeaşi cantitate de cenuşă.

În ambele situaţii apa se stabileşte conform lucrabilităţii necesare pentru punerea în operă. Aceste încercări servesc la definitivarea compoziţiei care asigură caracteristicile impuse.

c) **După metoda engleză se practică două procente:**

— primul este substituirea cimentu lui cu cenuşă.

La calcularea compoziţiei se pleacă de la substituirea unei părţi de ciment cu cenuşă în proporţii echivalente. S-au încercat substituiri de 20—30% ale cimentului cu cenuşă, obţinîndu-se la 180 zile rezistenţe echivalente. Metoda are avantajul că asigură economii de ciment însă necesită un timp mai îndelungat de întărire.

— al doilea procedeu: al raportului A/C a fost propus de Smith [7.85] care a recomandat să fie satisfăcute două condiţii pentru asigurarea lucrabilităţii şi anume:

— raportul cantităţii de apă faţă de cantitatea de ciment + cenuşă, trebuie să fie echivalent cu acelaşi raport într-un beton fără cenuşă;

— raportul volumului de agregate faţă de volumul de ciment, cenuşă şi apă, trebuie să fie identic în acelaşi raport într-un beton fără cenuşă cu aceeaşi lucrabilitate sau de lucrabilitate constantă.

Datele de mai sus permit să se calculeze dozajele componenţilor, greutatea după cum urmează:

— raportul cenuşii (T)/ciment (C)

$$\frac{T}{C} = \frac{\left(\frac{A}{C}\right)_{R_c} - \left(\frac{A}{C}\right)_L}{\frac{3{,}15}{g}\left(\frac{A}{C}\right)_L - K\left(\frac{A}{C}\right)_{R_c}} \tag{7.64}$$

— raportul apă (A)/ciment (C)

$$\frac{A}{C} = \left(\frac{A}{C}\right)_{R_c}\left(1 + K\frac{T}{C}\right) \tag{7.65}$$

— raportul agregate (A_{ag})/ciment (C)

$$\frac{A_{ag}}{C} = R \cdot \frac{\frac{A}{C}}{\left(\frac{A}{C}\right)_L} \tag{7.66}$$

unde: $\frac{T}{C}$ este raportul cenuşă-ciment în beton;

$\left(\frac{A}{C}\right)_{R_c}$ — raportul apă/ciment din beton cu rezistenţă echivalentă cu a betonului cu cenuşă;

$\left(\frac{A}{C}\right)_L$ — raportul apă/ciment din betonul cu lucrabilitate echivalentă cu a betonului cu cenuşă;

3,15 — greutatea specifică medie a cimentului;

g — greutatea specifică medie a cenuşii (2,1 g/cm³)

K — factor de eficienţă a capacităţii liante;

R — raportul Agregat/Ciment din beton simplu cu un raport A/C echivalent cu lucrabilitate cu betonul cu cenuşă.

Detalii privind această metodă se găsesc în lucrarea [7.85]. Miles a încercat un număr mare de compoziţii cu cimenturi şi cenuşi diferite, folosind această metodă, confirmînd valabilitatea procedeului.

Calculul coeficientului K trebuie efectuat să acopere o pantă mai largă a rezistenţelor folosind datele din fig. 7.69.

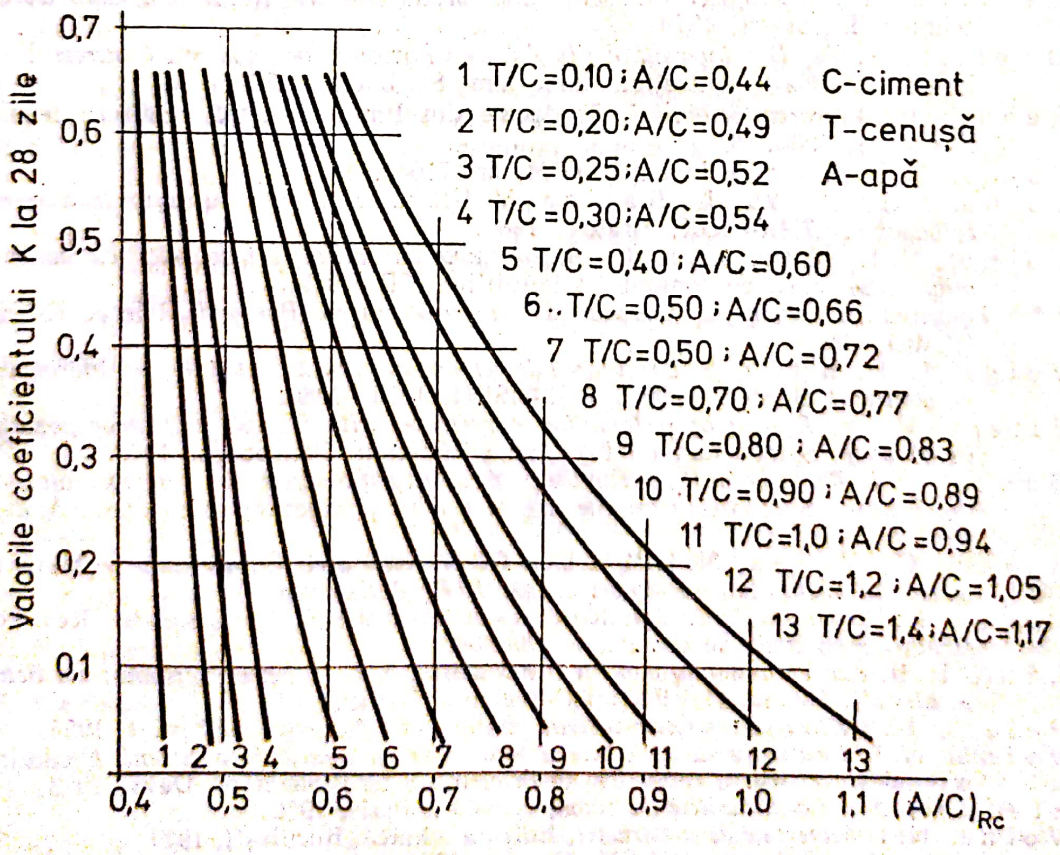


Fig. 7.69

BIBLIOGRAFIE

7.1. * * * *Folosirea cenuşilor de la termocentrala Doiceşti la fabricarea lianţilor hidraulici.* Referat ICIMC, 1954.

7.2. * * * *Folosirea cimentului mixt cu adaos de 50% cenuşă de la termocentrale Doiceşti.* Referat ICIMC, 1954.

7.3. * * * *Fourth international ash utilization symposium.* St. Louis, 1976.

7.4. * * * *P.F.A. Utilization Central Electricity Generating Board*, 1972.

7.5. Paprocki, A. *Betony Komórkowe. Technologia.* Arkady, Warszawa, 1964.

7.6. * * * *I-a Conferinţă privind valorificarea cenuşilor de la centralele termoelectrice*, CNIT, Deva, 1973.

7.7. * * * *Instrucţiuni tehnice pentru utilizarea cenuşilor de termocentrală la prepararea betoanelor.* ICCPDC, 1979.

7.8. * * * *Instrucţiuni tehnice pentru tratarea termică a betoanelor folosite la confecţionarea elementelor prefabricate.* INCERC, 1973.

7.9. Lühr, H. P. *Beitrag zum Einfluß des Glühvertustest von Steinkohlenflugasche auf Festigkeit, Karbonatisationstiefe und Verhalten gegenüber Frost-Tau-Wechselbeanspruchung bei flugaschehalfigen zementmörtelprismen.* Epitoanyag, 1971.

7.10. Miles, M. H. CEGB Internal Report.

7.11. James, Meyers, *GAI Consultants — Fly Ash as a Construction Material for Highways.* St. Louis, 1976.

7.12. Voina, N. I. Brevet R.S.R., OSIM nr. 65726, 1971.

7.13. Bombled, J. P. *Rhéologie des mortiers et des beton frais.* RILEM — Seminar Fresh Concrete 1973.

7.14. Jarrige, A. *Les cendres volantes.* Eyrolles, Paris, 1971.

7.15. Neville, A. M. *Proprietăţile betonului.* Traducere din limba engleză. Editura tehnică, Bucureşti, 1979.

7.16. Owens, L. P. *The Development of Fly Ash as a Pozzolan for Economic Concrete.* Fourh international ash utilization simposium. St. Louis, 1976.

7.17. Rebut, R. *Vibrarea betonului.* Traducere din limba franceză. Editura tehnică, Bucureşti, 1968.

7.18. Voina, N. I. Brevet de invenţii OSIM, nr. 71645, 1972.

7.19. Voina, N. I., Robu, I., Balica, V. *Utilizarea tufurilor vulcanice în domeniul betoanelor.* CONSILOX, Braşov, 1980.

7.20. Voina, N. I., Olteanu, C. *Ameliorarea durabilităţii betoanelor cu adaos de cenuşă.* Sesiunea de comunicări ştiinţifice ICB, 1979.

7.21. * * * *Folosirea în betoane a cenuşilor de la termocentrala Paroşeni.* Referat INCERC (ICMC), 1957.

7.22. Voina, N. I., Budu, S. *Executarea de betoane cu cenuşă pentru lucrări hidrotehnice pe şantierul Băbeni.* Referat ICB—ISPH, 1979—1980.

7.23. Elfert, R. jr. *Bureau of reclamation experiences with fly ash and other pozzolans in concrete.* Symposium on Fly Ash Utilization. Pittsburgh, 1973.

7.24. Gönenli, Y. *The efects of fly ash on the permeability of concrete.* Economic Commission for Europe. Symposium on the use of ash in production of concrete. Ankara, 1970.

7.25. Avram, C., Voina, N. I, Mîrşu, O. *Le beton avec le plus haut resistance obteune par revibration, Rapport congr. FIP*, Paris, 1966.

7.26. Voina, N. I., ş.a. *Acţiunea agresivă a dibutilftalatului asupra betoanelor.* Rev. construcţiilor şi mat. de constr., nr. 8/1966.

7.27. Lühr, H. P. *Zur Verwendung von Stein Kohlenflugasche (Elektrofilterstaub) als Betonzusatzstaff.* Betonwerk+Fertigteil-Technik, 7/1972.

7.28. Peters, H. *Utilizarea cenuşilor volante.* Betonstein Zeitung, 1957 nr. 1, 1955.

7.29. Voina, N. I. *Rezistenţa la gelivitate a betoanelor cu cenuşă fără ciment.* Conferinţa privind valorificarea cenuşilor de la centrale termoelectrice, Deva, 1973.

7.30. Steopoe, Al. *La durabilité du béton*, Eyrolles, Paris, 1970.

7.31. Voina, N. I. *Materiale de construcţii*, Editura tehnică, Bucureşti, 1974.

7.32. Steopoe, Al. Colloque RILEM, Prague, 1961.

8

BETOANE SPECIALE CU ADAOS DE CENUŞĂ

Betoanele speciale se caracterizează printr-o suită de proprietăţi fizico-mecanice şi chimice deosebite faţă de betoanele obişnuite. Apariţia şi dezvoltarea lor a fost condiţionată de criteriul compatibilităţii mai fidele între caracteristici şi exigenţele impuse de condiţiile specifice de utilizare. În multe domenii ale construcţiilor, betoanele obişnuite nu satisfac multitudinea de solicitări tehnice, fiind şi din punct de vedere economic ineficiente. În acest context, pe baza unor cercetări verificate şi confirmate de practică, s-au dezvoltat următoarele tipuri de betoane speciale, inclusiv cu adaos de cenuşă.

8.1. BETOANE HIDROTEHNICE

Betoanele hidrotehnice se utilizează la construcţii expuse permanent sau periodic la acţiunea apei.

Betoanele hidrotehnice conform datelor din [8.1, 8.2] se clasifică după criteriile redate în tabelul 8.1.

Tabelul 8.1

Criterii de clasificare	Betoane hidrotehnice
1. După poziţia în construcţia hidrotehnică faţă de nivelul apei	— expuse permanent — fluctuabil — din zona superioară acţiunii apei
2. După poziţia faţă de feţele exterioare ale construcţiilor masive	— din zona exterioară (de parament) — din zona interioară
3. După masivitate	— masive — nemasive
4. După criteriul funcţional	— baraje — praguri — diguri

În concordanţă cu solicitările specifice din exploatare, betoanele hidrotehnice trebuie să satisfacă următoarele condiţii tehnice: rezistenţa la acţiunea apei şi la gelivitate, impermeabilitatea, rezistenţele mecanice, căldura

de hidratare redusă, evitarea reacţiilor alcalii — agregat şi a proceselor de coroziune etc.

Avînd în vedere că construcţiile hidrotehnice sînt lucrări caracterizate prin termene lungi de execuţie şi dare în folosinţă, mărcile de rezistenţă şi impermeabilitate se prescriu la 60, respectiv 90 de zile, pentru a exploata mai raţional caracteristicile evolutive ale betonului, corelate cu aceşti doi parametri.

Mărcile la compresiune standardizate sînt BH 100, BH 200, BH 250, BH 300, BH 400 şi BH 500, iar la întindere T 10, T 15, T 20, T 25, şi T 30.

Pentru toate betoanele hidrotehnice cu cenuşă, în Instrucţiunile tehnice pentru utilizarea cenuşilor la prepararea betoanelor, Indicativ C 189-79, se prevăd aceleaşi mărci însă notarea se face şi cu sufixul CT, de ex.: BH 100—CT.... BH 500—CT.

Gradul de impermeabilitate se calculează în concordanţă cu presiunea apei şi grosimea construcţiei. Mărcile de permeabilitate se stabilesc între P 4 şi P 12, iar pentru lucrări deosebite P 16, P 20, P 25 etc.

Mărcile de gelivitate trebuie să respecte condiţiile climatice şi regimul de exploatare, fiind standardizate mărcile G 50, G 100, G 150; pentru condiţii severe se pot prescrie şi mărci G 200, G 300 etc.

Pentru asigurarea condiţiilor de calitate în funcţie de exigenţele funcţionale, proprietăţile betonului trebuie să fie în concordanţă cu zonarea construcţiilor hidrotehnice (fig. 8.1 *a*, *b*).

Zona A este situată între nivelul minim şi maxim al apelor şi cuprinde o parte din paramentul amonte al barajelor, pereţii ecluzelor, pereurile canalelor, elevaţiile trebuind să respecte condiţiile de calitate impuse de STAS 8819/80. La utilizarea cenuşii ca adaos se impune să se efectueze corecţia granulometrică a părţii fine pentru a respecta condiţiile granulometrice atît de necesare acestor betoane.

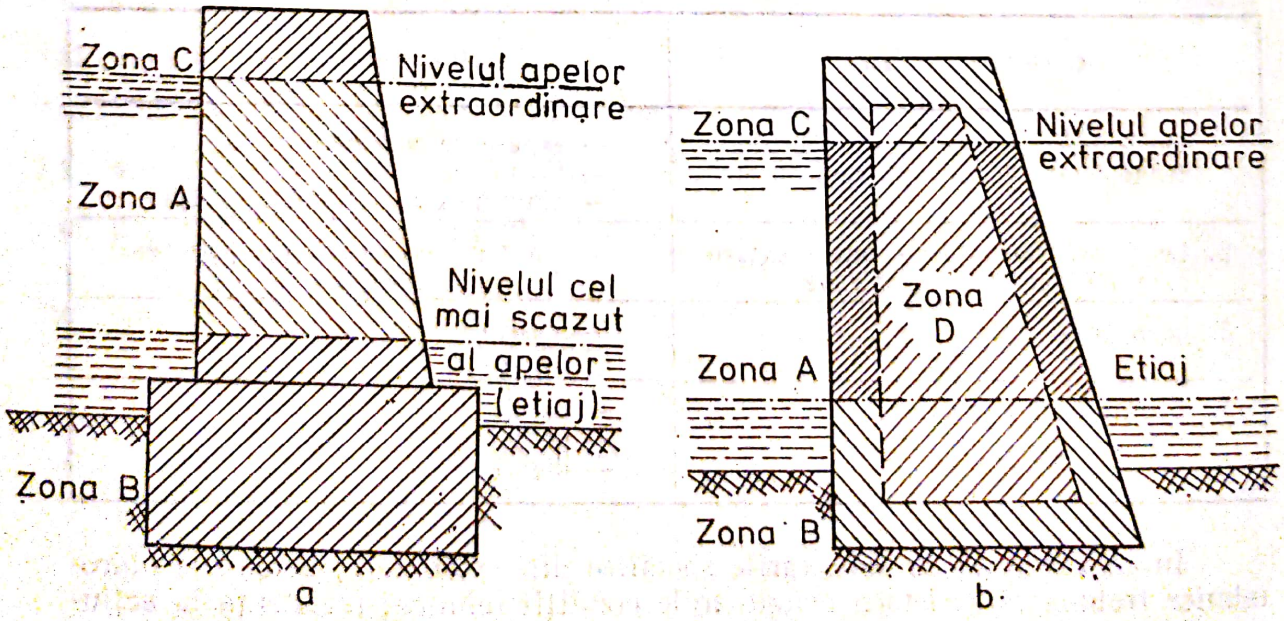


Fig. 8.1

Agregate. Se pot utiliza nisipul şi pietrişul de balastieră sau de concasaj şi piatră spartă din balastiere omologate. Agregatele se sortează şi secombină după principiul granulometric al compactităţii maxime. Se poate conta şi pe fracţiunea fină din cenuşă ca microagregat pentru impermeabilizare şi ameliorarea lucrabilităţii cu amendamentul corecţiei curbelor granulometrice.

Raportul A/C se stabileşte în dependenţă de asigurarea unei bune lucrabilităţi compatibile cu mijloacele de compactare. Ca mijloace de compactare a betoanelor hidrotehnice cu adaos de cenuşă se poate aplica vibrarea, dar experienţa noastră a domonstrat că este mult mai eficientă compactarea prin revibrare după criteriile stabilite în [8.3, 8.4]. Revibrarea din perioada de priză are consecinţe deosebit de favorabile asupra compactităţii, contracţiilor, deformaţiilor elastico-vîscos-plastice, rezistenţelor mecanice, durabilităţii etc.

Prin aplicarea revibrării în perioada de priză la executarea betoanelor hidrotehnice cu adaos de cenuşă, se poate conta pe o reducere cu 10—15% a dozajelor de ciment, fără a afecta caracteristicile fizico-mecanice şi chimice prescrise, aşa cum a rezultat din experienţa comună a Laboratorului de noi materiale şi tehnologii I.C.B. şi a I.S.P.H. la construcţiile hidrotehnice de la Băbeni—Olt [8.5].

Zona B este situată sub nivelul minim al apelor şi cuprinde: infrastructura blocurilor de anrocamente, cheiurilor, digurilor, pereţii ecluzelor, paramenţii amonte ai barajelor, infrastructura podurilor etc. Betoanele din această zonă sînt mai puţin solicitate din punctul de vedere al gelivităţii, a contracţiei, dilatării termice etc., în schimb sînt mai solicitate sub raport mecanic, a permeabilităţii, acţiunilor corosive etc.

Pentru această zonă se recomandă cimenturile portland sau feroportland cu adaos de 20% cenuşă considerat ca optim. În cazul în care cenuşile se introduc direct la prepararea betonului, se poate conta pe o reducere cu 10% a cantităţii de ciment cu luarea în considerare a rolului de microagregat ce revine surplusului de cenuşă care nu participă la reacţiile cu $Ca(OH)_2$ din ciment.

Stabilirea compoziţiei şi a dozajelor optime de ciment şi cenuşă se va face pe baza încercărilor preliminare, în funcţie de condiţiile locale.

Întrucît efectele hidraulice ale cenuşii, reflectate în ameliorarea unor proprietăţi de bază (coroziune, impermeabilitate etc.), evoluează continuu în timp, utilizarea cenuşii ca adaos nu creează riscuri pentru obţinerea parametrilor impuşi de solicitările din exploatare.

În cazul în care se impun rezistenţe mecanice superioare, datorită împingerii apelor sau pentru infrastructuri la poduri, se pot folosi cimenturile fero-portland alitice cu conţinut pînă la 65% C_3S şi maximum 5% C_3A cu cenuşă cu un adaos de 10—15% cenuşă pentru impermeabilizare şi mărirea rezistenţelor la coroziunea de tipul I şi II.

Coroziunea acestor cimenturi cauzată de $Ca(OH)_2$ liber va fi considerabil diminuată prin legarea cu SiO_2 şi Fe_2O_3 în CHS şi CFH_6 cu efecte de colmatare asupra porilor şi diminuarea porozităţii capilare.

Prin încercări preliminare în funcţie de caracteristicile proiectate ale betonului, se va stabili adaosul optim de cenuşă care poate fi introdusă la măcinarea clincherului sau direct la prepararea betonului. În ambele alternative cenuşa are un rol esenţial, ameliorînd proprietăţile betonului, sau la caracteristici echivalente se poate reduce dozajul de ciment cu 10—15%.

Cantitatea optimă de cenuşă va fi stabilită în raport cu interdependenţa dintre tipurile şi dozajele de ciment, respectiv caracteristicile cenuşii. În aceste situaţii este foarte important ca cimentul cu adaos de cenuşă, care are suprafaţă specifică medie să se întărească lent în apă, în acest mod existînd şansa valorificării avansate a potenţialului hidraulic al cimentului şi al cenuşii, cu consecinţe pozitive asupra caracteristicilor betonului, indiferent dacă construcţia funcţionează în apă de mare sau alte tipuri de apă sau terenuri parţial corosive.

Zona C este situată deasupra nivelului maxim al apelor şi cuprinde coronamentul barajelor, suprastructura digurilor, pereelor şi ecluzelor etc. Construcţiile din această zonă se pot executa dintr-un beton obişnuit cu adaos de cenuşă pînă la 25%.

Agregatele pentru zonele *B* şi *C* trebuie să respecte condiţiile de calitate ale betoanelor hidrotehnice, inclusiv granulozitatea în fracţiunea fină la care participă şi adaosul de cenuşă.

Zona D este situată în interiorul betoanelor masive (baraje, fundaţii mari etc.) fiind încadrată de paramentul amonte-aval pe părţile laterale, de coronament şi fundaţii în partea superioară, respectiv inferioară (fig. 8.1 *b*). Această zonă este tipică pentru barajele de greutate.

Betonul din această zonă trebuie să posede o contracţie şi căldură de hidratare redusă, pentru a evita fisurabilitatea determinată de gradientele de temperatură şi de contracţia intrinsecă şi ulterioară a cimentului.

Zona E, constituind totodată masivul de beton, asigură şi stabilitatea barajului prin greutatea proprie, motiv pentru care se prescriu folosirea de betoane grele cu densitate aparentă medie de 2 400 kg/m³.

Cimenturile care satisfac condiţiile impuse acestei zone sînt de tip fero-portland belitic sau fero-portland normale. De asemenea, se pot folosi şi cimenturile portland obişnuite cu conţinut de C_3S max. = 45% şi C_3A max. = 5%.

La betoanele cu ciment portland şi fero-portland normal se pot introduce 20% cenuşă, iar pentru cele cu cimenturi fero-portland belitice 10—15%.

În practică cantitatea optimă de cenuşă se stabileşte în funcţie de compoziţia meneralogică a cimentului şi alte circumstanţe locale, luînd drept criteriu reacţia de bază a activării hidraulice dintre $Ca(OH)_2$, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 din cenuşă.

Pentru această zonă, cu toate că cimentul fero-portland belitic asigură exigenţele impuse (contracţie şi exotermie reduse), conţinutul în C_3S al acestui ciment nu poate fi diminuat sub o anumită limită, pentru a nu compromite viteza de întărire şi implicit rezistenţele mecanice.

Aceasta cu atît mai mult cu cît betonarea acestei faze se face intermitent sub formă de lamele şi blocuri.

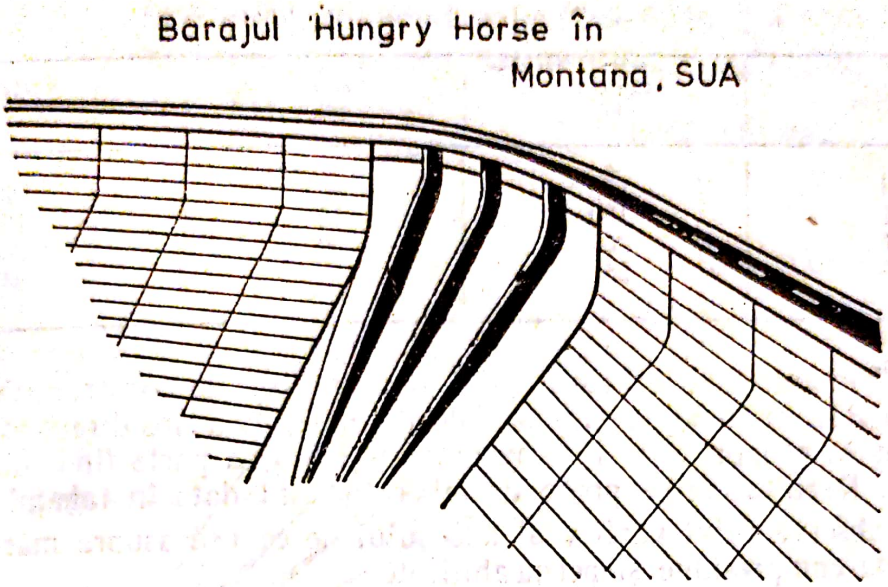


Fig. 8.2

În practică se ţine seama de aceste considerente, utilizîndu-se cimenturi cu un raport optim între C_3S şi C_2S.

Mai severă şi importantă este condiţia raportului între C_4AF şi C_3A, întrucît C_3A se caracterizează printr-o exotermie la hidratare şi contracţii mult mai mari decît restul componenţilor mineralogici.

Pentru respectarea şi ameliorarea caracteristicilor betoanelor impuse zonei *D*, şi anume: căldură de hidratare, contracţii şi tendinţă de fisurare scăzute se preconizează utilizarea cimenturilor cu adaos de cenuşă, respectiv introducerea cenuşii direct la prepararea betoanelor. Problema folosirii adaosurilor de cenuşă la executarea barajelor nu este nouă, existînd de acum o vastă experienţă pozitivă în acest domeniu (8.5), (8.6), (8.7), (8.4)].

În acest context se citează barajele:

— Hungry Horse Montana SUA 1952, avînd caracteristicile: $h = 169{,}2$ m, $l = 634$ m, şi grosimea la bază 106,6 m (fig. 8.2), la care s-au folosit 140 t de cenuşă realizînd o importantă economie de ciment (fig. 8.2).

Cenuşa utilizată la acest baraj după normele americane s-a caracterizat printr-un conţinut de $SiO_2 > 40\%$, $Al_2O_3 > 15\%$, $MgO \leqslant 3\%$, $SO_3 \leqslant 3\%$, P.C. $\leqslant$ 10% şi suprafaţă specifică circa 3200 cm²/g.

— Orlik (Cehoslovacia) la care s-a folosit în masa betonului cenuşă, ca substituent de ciment în proporţie de 20—30%, pentru reducerea căldurii de hidratare şi mărire a rezistenţelor de coroziune.

În tabelul 8.2 se prezintă variaţia căldurii de hidratare exprimată prin temperatură, precum şi reducerea temperaturii pentru compoziţii de beton cu şi fără cenuşă [(8.8, (8.6)].

De asemenea, sînt prezentate rezultatele folosirii cenuşii ca substituent al cimentului (15%—30%) la executarea barajelor de la Porsuk, Gokcekaya în Turcia.

Tabelul 8.2

Beton	Ciment, kg	Cenuşă, kg	Variaţia temperaturii, °C
I	170	—	22,5
II	130	45	15,0
III	200	50	26,0
IV	250	—	34,0

În România s-au executat plăci pentru paree la construcţiile hidrotehnice de la Băbeni [8.5.] la care s-a folosit cenuşa ca adaos direct la prepararea betoanelor în proporţie de 15% în ciment şi 8% ca parte fină substituent al nisipului. Rezultatele pe probe de laborator sînt date în tabelul 8.3.

Se observă rolul pozitiv al adaosului de cenuşă asupra mărcilor de rezistenţă la compresiune şi permeabilitate.

Tabelul 8.3

Rezultatele determinărilor fizico-mecanice efectuate asupra betoanelor cu adaos de cenuşă de la C.T.E. turnare în plăcile penelor din lucrarea U.H.E. Băbeni

Serie	Dozaj liant kg/m³		A/L %	Aer oclus %	Densitatea aparentă a betonului proaspăt, kg/m³	Vîrstă încercări zile	R_c daN/cm²
	Ciment	Cenuşă					
1	255	70	0,60	4,0	2385	7 90	208 396
2	255	70	—	—	2390	7	198
3	255	70	0,60	3,7	2395	3 7 28 90	79 127 224 307
4	255	70	0,60	—	2387	3 7 28 90	95 114 224 300
5	255	70	0,50	4,5	2394	7 90	180 302
6	255	70	0,50	5,5	2400	7 14 28 90	206 237 300 322

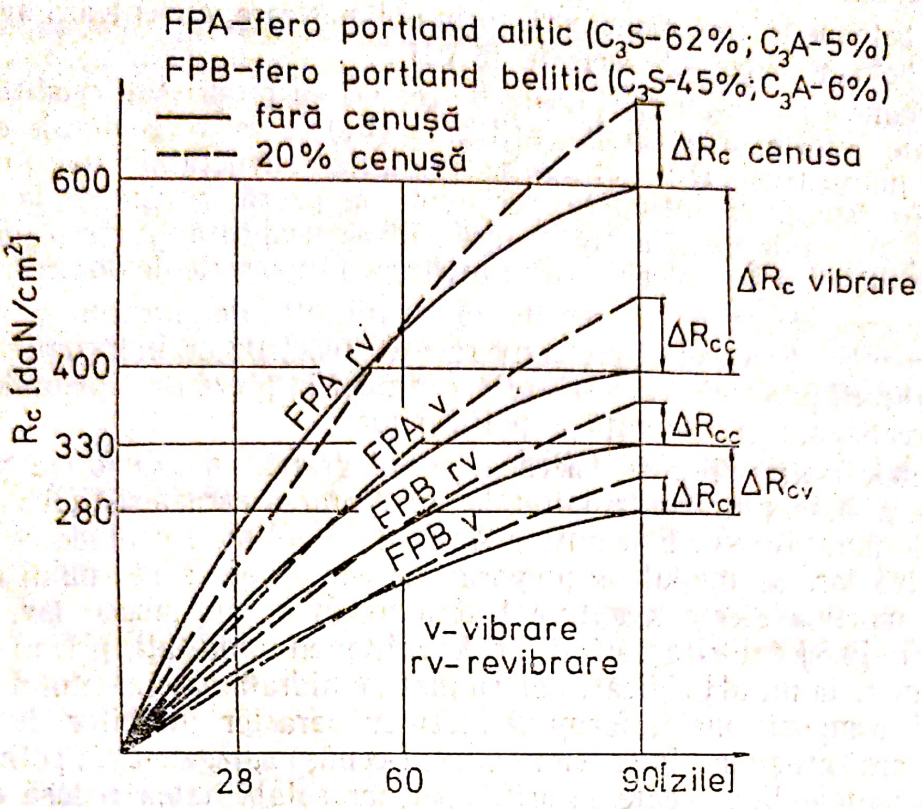


Fig. 8.3

Avînd în vedere rezultatele pozitive ale utilizării cenuşilor în construcţii hidrotehnice, baraje, diguri (Dover, Dunkerque) [8.6] dale pentru regularizări de rîuri—(Bîrlad) [8.9], blocuri pentru protecţie contra valurilor considerăm că în conjunctura actuală este momentul de a se extinde considerabil experienţa pozitivă acumulată şi în acest domeniu.

Betoanele din zona *D*, constituind corpul interior al barajelor prin destinaţie sînt protejate contra efectelor condiţiilor atmosferice (umiditate, gelivitate, coroziune, variaţii de temperatură etc.).

Efecte pozitive asupra calităţii betoanelor hidrotehnice se pot obţine prin utilizarea adaosului de cenuşă concomitent cu revibrarea în perioada de priză [8.3] (fig. 8.3), fapt justificat prin termenele mari la care se evaluează marca BH (90 zile).

8.2. BETOANE CU POLIMERI

8.2.1. Definiţii şi structuri

Betoanele cu polimeri pot fi clasificate în patru tipuri:

— betoane la care monomerii organici sau polimerii se introduc în timpul preparării;

— betoane la care monomerii organici se impregnează în structura prefabricatului întărit şi care polimerizează ulterior;

— betoane în care monomerii, prin polimerizare, cimentează agregatele;
— betoane superpolimerizate în CIF.

Betoanele cu polimeri și adaos de cenușă au proprietăți modificate față de cele ale betoanelor obișnuite, atît prin efectele convergente ale cenușilor, cît și al polimerilor. Diversitatea proprietăților structurale fizico-mecanico-chimice (rezistența la întindere, rezistența la uzură, rezistențe la solicitări dinamice, tendința de fisurare redusă, impermeabilitate, insensibilitate la atacul chimic etc.) le conferă o vastă utilizare într-o serie de domenii speciale.

Formarea structurii de rezistență și durabilitate, precum și proprietățile sînt rezultante a trei efecte convergente: reacțiile de hidratare și întărire ale cimentului, procesele de activare ale cenușii în prezența cimentului, structura de rezistență și aderență a polimerilor.

Efectele polimerilor se bazează pe integrarea sa sub formă peliculară în structura betonului contribuind la ameliorarea caracteristicilor generale, inclusiv de durabilitate. Eficiența adaosului de polimeri depinde de calitatea și cantitatea lor, de modul de preparare și conservare a betonului etc. Unii polimeri imprimă efecte negative betonului în medii umede (ex. acetatul de polivinil [8.8] datorită variațiilor de volum cu umiditatea). Unii polimeri sau monomeri la un pH ridicat, determinat de hidratarea cimentului, prezintă modificări compoziționale, formînd acizi cu caracter inhibitor de priză și întărire a cimenturilor. În sistemul ciment-cenușă agregate-apă, polimerii pot reduce aderențele la agregate datorită apei, iar solubilitatea redusă a multor monomeri sau polimeri, crează dificultăți în obținerea unui amestec omogen.

La proiectarea compozițiilor betoanelor cu polimeri trebuie luată în considerare atît corelarea proprietăților specifice ale fiecărui component cît și a interconexiunii.

În acest context se menționează efectul neînsemnat termoreactiv al polimerilor asupra cimenturilor alitice datorită dificultăților de a se întări în mediu bazic, la betoanele cu adaos de cenușă acești polimeri sînt mai eficienți datorită faptului că prin legarea $Ca(OH)_2$ bazicitatea scade ($pH<9$), ceea ce favorizează procesele aditive de întărire a celor trei componente (ciment, cenușă, polimeri).

Polimerii se pot introduce atît ca atare, cît mai des sub formă de monomeri care urmează să polimerizeze în structura betonului prin iradiere sau termocataliză.

Betoanele cu polimeri tratate cu raze infraroșii [8.8] sau în CIF [8.10] se superpolimerizează cu transformarea structurii din bidimensională în tridimensională și cu modificarea esențială a proprietăților de rezistență, stabilitate chimică, duritate, deformabilitate etc. Superpolimerizarea în CIF și UIF se studiază în Laboratorul pentru noi materiale și tehnologii I.C.B. [8.11].

Polimerii cu structură monodimensională fiind fluid-vîscoși se utilizează ca adaosuri la betoane sub formă de emulsie și „suspensii" apoase.

La betoanele cu adaos de cenușă și polimeri, datorită aptitudinii de reținere a apei, se creează condiții favosabile atît pentru hidratarea cimentului, cît și pentru activarea cenușii.

La reumezirea acestor betoane prin contact cu apa etc., atît componenţii formaţi de cenuşă prin reacţiile cu $Ca(OH)_2$, cît şi produşii rezultaţi la întărirea cimenturilor cu emulsii prin pierderea de apă capătă un caracter ireversibil, cu consecinţe favorabile asupra impermeabilităţii, stabilităţii la agenţi chimici şi apă, rezistenţă la gelivitate, înmuiere etc.

Polimerii se folosesc în betoane împreună cu adaosuri de întărire, plastifiere, stabilizare etc., care pot avea uneori consecinţe imprevizbile asupra betonului.

Stabilizatorii au un rol important pentru betoanele cu adaos de cenuşă adiţionate cu latex şi emulsii hidrofobe, datorită efectului de coagulare asupra sistemului ciment-cenuşă-apă.

În alternativa unei coagulări rapide, prin caracterul hidrofob al emulsiei se pot frîna atît întărirea cimentului, cît şi activarea cenuşilor în prezenţa $Ca(OH)_2$. În această situaţie, complexitatea proceselor fizico-chimice implică găsirea unui dozaj optim al stabilizatorului. Acţiunea stabilizatorului este mai complexă, întrucît, pe lîngă influenţa asupra procesului de întărire, are efecte de distrugere a peliculei solvatate cu efecte convergente sau divergente cu ale sistemului ciment-cenuşă.

Stabilizatorii sînt în general electroliţi a căror efecte asupra betonului cu adaos de cenuşă şi cu polimeri, în principiu, sînt cunoscute.

Emulsiile hidrofile acţionează contrar emulsiilor hidrofobe. Formarea structurii de rezistenţă la betoanele cu polimeri este în parte neelucidată şi complexă, iar adaosul de cenuşă generează dificultăţi suplimentare teoretice şi practice, dat fiind interdependenţa proceselor fizico-chimice ale acestui sistem complex (ciment-cenuşă-polimer).

Pentru explicarea formării structurii acestor betoane au fost elaborate mai multe modele printre care se citează Modelul Griffths [8.12], care se bazează pe premiza că în prima etapă cimentul absoarbe apa din emulsie necesară proceselor de hidratare-hidroliză cu formarea structurii cristalin-gelice, care leagă într-un tot unitar agregatele. În etapa a doua intervin şi procesele de cuagulare a emulsiei, formînd o structură proprie. În timp, ambele procese evoluează cu formarea a două faze structurale distincte — prima prin reţeaua tridimensională a $Ca(OH)_2$ din sistem, iar a doua prin reţelele spaţiale ale emulsiei coagulate şi care se interpune în golurile scheletului tridimensional al $Ca(OH)_2$ (fig. 8.4).

Conform acestui model după opinia noastră, prin adaosul de cenuşă există premiza reacţiilor de activare prin prezenţa $Ca(OH)_2$ care constituie o fază distinctă cu potenţial de activator bazic.

Modelul Schultze [8.13] acceptă teza formării de către emulsia de polimeri a unor pelicule aderente la particulele de ciment prin evaporarea şi difuzia apei din emulsiile hidrofile. Neoformaţiile rezultate la hidratarea cimentului sînt circum-

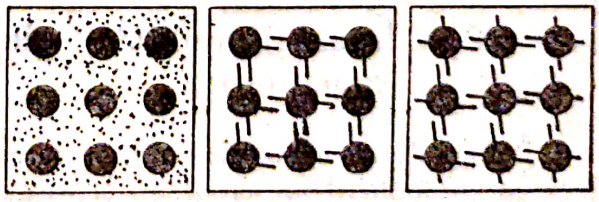


Fig. 8.4

scrise peliculelor de polimeri și prin aderență reciprocă formează punți analoage membranelor elastice care contribuie la structura de rezistență continuă.

Deficiențele concepției lui Schultze rezidă din faptul că ignoră reacțiile posibile între ciment și polimeri și fenomenele interfazale de adsorbție și chemosorbție. Extrapolînd modelul Schultze asupra betoanelor cu adaos de cenușă, problema are două aspecte:

— particulele de ciment fiind aderente la cele de cenușă, datorită hidrofiliei puternice, se hidratează prin absorbție de apă din pelicula de polimer cu care sînt înconjurate punînd în libertate $Ca(OH)_2$ care activează cenușa. Se formează o structură interioară de rezistență ciment—cenușă—microagregat și o structură exterioară datorită întăririi emulsiei de polimeri;

— particulele de ciment și de cenușă pot fi înconjurate separat de către emulsie. În acest caz cimentul se hidratează prin absorbția apei din emulsie, în schimb cenușa nu este activată datorită absenței $Ca(OH)_2$. Opinia noastră este că, pentru acest tip de betoane, un rol hotărîtor îl are raportul liant mineral (cenușă + ciment)/polimer. La adaosuri de 20—25%, cantitatea de cenușă este redusă în raport cu cimentul, iar fenomenele de adeziune între particule prin hidrofilie predomină, realizîndu-se activarea cenușii. La cantități mari de cenușă (30—50%) exclusiv o freacțiune neînsemnată de particule de cenușă sînt activate, restul îndeplinind rolul de microagregat cu consecințele defavorabile cunoscute.

Deficiența acestui model constă în faptul că atribuie un rol preponderent peliculelor de polimeri pentru formarea structurilor de rezistență, ignorînd rolul dominant al cimentului, respectiv al cimentului și cenușii.

Modelul Geist [8.14], a fost elaborat în dependență de raportul dintre ciment/polimer, acceptînd două alternative:

— la rapoarte ciment/polimer mari, compușii de hidratare ai cimentului constituie fazele preponderente (matricea sistemului). Polimerul fiind în cantitate redusă se depune preponderent în porii betonului, iar cantitățile rămase sînt distribuite între piatra de ciment și agregate, cu rol adeziv;

— la rapoarte ciment/polimer mici, polimerul formează structura de rezistență continuă, iar componenții cimentului hidratat se dispersează în matricea polimerului.

Avînd în vedere că betoanele aparțin sistemelor cu rapoarte ciment/polimer mari și că faza dominantă este cea furnizată de hidratarea cimentului, după opinia noastră, introducerea adaosului de cenușă favorizează formarea structurii globale de rezistență prin fazele suplimentare de hidrosilicați și hidroaluminați pe care le generează prin reacția cu $Ca(OH)_2$ rezultată la hidratarea cimentului.

8.2.2. Tipuri și proprietăți ale betoanelor cu adaos de polimeri la preparare

Betoanele cu adaos de emulsii de cauciuc și cenușă. Se obțin prin amestecarea componenților emulsie, cenușă, ciment și agregate.

Cantitatea de latex se stabilește în funcție de caracteristicile necesare ale betonului, ținînd seama de efectul lui convergent cu cimentul și cenușa.

Aceste betoane au proprietăți ameliorate ca: rezistența la șoc și gelivitatea, impermeabilitatea, rezistența chimică, aderența, adsorbția și difuzia capilară redusă etc. și se pot utiliza la:

— straturi de uzură pentru piste de aviație și șosele de mare trafic, recomandîndu-se folosirea cimenturilor feroportland alitice și a revibrării stabilite după cercetările noastre [8.15, 8.16];

— ca strat protector de acoperire a prefabricatelor din beton folosite în lucrări de canalizare (procedeul a fost aplicat pe un tronson experimental la aeroportul internațional Mihail Kogălniceanu etc.):

— etanșarea rosturilor dintre elementele fabricate (dale, tuburi etc.) folosite în lucrările de alimentare cu apă, regularizări de rîuri, peree pentru irigații etc. (experimentate în anul 1980);

— strat de tencuială impermeabilă și rezistentă la coroziune pentru rezervoare de apă, produse petroliere, stații de epurare etc. (s-au experimentat în colaborare cu Laboratorul Central al M.C. Ind. în 1980).

Betoane cu poliacetat de vinil (PAV). PAV se utilizează sub formă de emulsie apoasă formată din 50% apă și 50% substanță solidă cu particule de 1—10 μm. Pentru mărirea stabilității în timp, la emulsionare se adaugă alcool polivinilic; între $Ca(OH)_2$ din beton și PAV se produce reacția:

$$2\left[-CH_2-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{CH}-\right]+Ca(OH)_2\rightarrow\left[2\;-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\right]+ + Ca(COOCH_3)_2 \qquad (8.1)$$

Alcoolul polivinilic are efecte negative asupra proprietăților, întrucît determină inconstanța de volum, rezistențe diminuate, instabilitate la apă și la agenți corosivi etc. În lucrarea [8.8] s-a propus o metodă originală care elimină parțial aceste dezavantaje și care se aplică din 1967 în R.F.G.

Abordînd și sub alt aspect aceste betoane, s-a dedus că adaosul de cenușă din cauza prezenței SiO_2 și Al_2O_3 activi, care reacționează cu $Ca(OH)_2$, frînează interacțiunea dintre PAV și $Ca(OH)_2$, determinînd ameliorarea stabilității la apă etc. și a altor caracteristici. Cele două procedee de tratare cu infraroșii [8.17] și adaosul de cenușă sînt convergente [8.18].

Prin reacția dintre PAV și $Ca(OH)_2$ scade bazicitatea betonu-

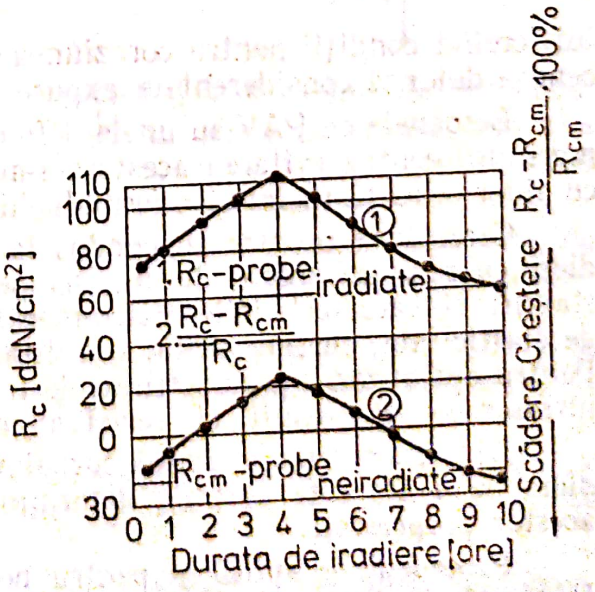


Fig. 8.5

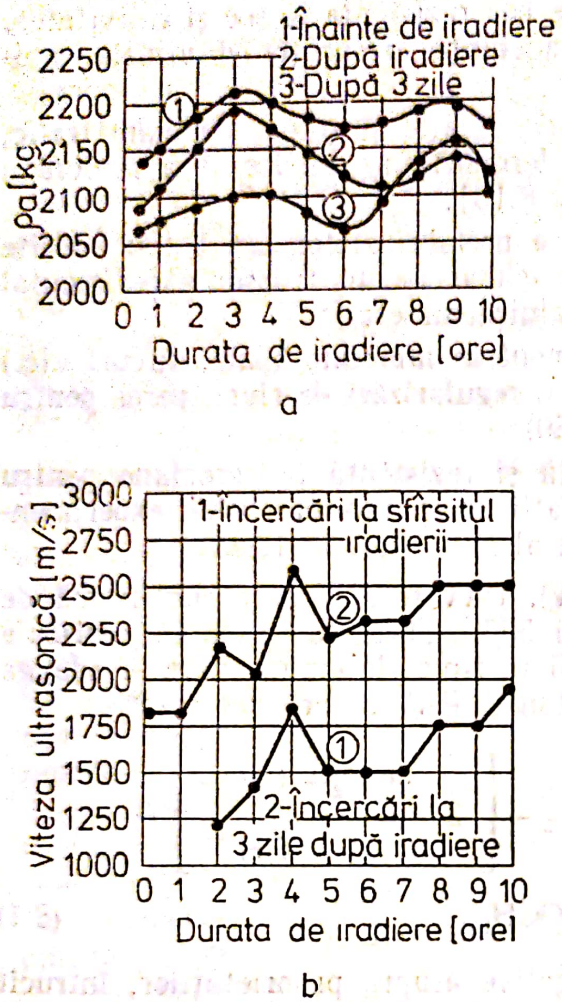


Fig. 8.6

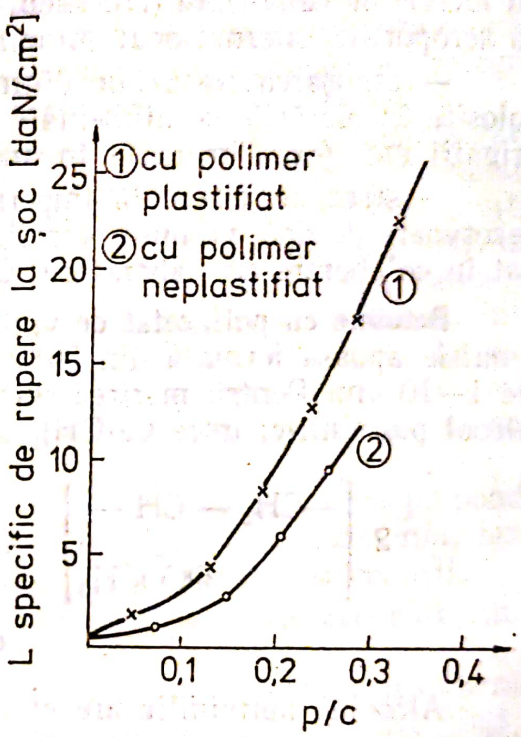


Fig. 8.7

lui, creînd condiţii pentru coroziunea armăturii, fapt evitat prin adaosul de cenuşă datorită considerentele expuse în 7§.

Betoanele cu PAV au unele deficienţe ca: instabilitate la apă, contracţii mari etc. Pentru evitarea acestora s-au propus mai multe procedee: tratarea cu fluor silicaţi, răşini oleo-formaldehidice, iradierea cu raze infraroşii [8.17].

Cercetările noastre au condus la stabilirea unor criterii optime de iradiere cu raze infraroşii, durată, temperatură, vîrstă, în funcţie de care s-au stabilit şi caracteristicile fizico-mecanice ca: rezistenţe, contracţii, modul de elasticitate, curgere lentă, stabilitate la agenţi chimici (apă, uleiuri etc.). Pentru optimizarea parametrului de tratare s-a recurs la determinarea vitezei ultrasonice, densităţii şi rezistenţelor mecanice (fig. 8.5, fig. 8.6 *a*, *b*).

Din interpretarea alurei curbelor acestor caracteristici, durata de iradiere de 4 ore este optimă, determinînd coincidenţa valorilor maxime ale acestor proprietăţi.

Procedeul se aplică şi pentru betoanele cu cenuşi de termocentrală şi PAV atît în ţară, cît şi în străinătate [(8.8), (8.18)].

Adaosul de PAV acţionează convergent cu adaosul de cenuşă, modificînd elasticitatea betoanelor în direcţia măririi deformaţiilor plastice şi deci a reducerii casanţei şi fragilităţii. Această modificare determină creşterea rezistenţelor la şoc (fig. 8.7).

Betoane cu adaosuri de copolimeri butadien-stiren. În dependenţă cu condiţiile de copolimerizare se pot forma macromoleculele de butadien şi stiren care se succed regulat în structură.

$$(CH_2 = CH - CH = CH_2) \text{ şi } (CH_2 = CH - C_6H_5) \qquad (8.2)$$

Copolimerii butadien-stiren au un efect de fluidifiere a betoanelor, acţionînd aditiv cu adaosul de cenuşă, simplificînd creşterea rezistenţelor mecanice, reducerea contracţiei, mărirea plasticităţii şi rezistenţelor la şoc etc.

Valorile acestor caracteristici trebuie coroborate cu raportul cantitativ între cele două grupe de macromolecule copolimerizate.

Adaosul de copolimeri între 10 şi 20% nu diminuează bazicitatea betonului, fapt ce atestă inexistenţă unei reacţii cu $Ca(OH)_2$, constatare pozitivă deoarece hidroxidul de calciu rămîne disponibil pentru activarea hidraulică a cenuşii prin reacţiile cunoscute.

Caracterul pregnant hidrofob al copolimerilor în comparaţie cu comportarea hidrofilă a PAV imprimă betoanelor o mai mare stabilitate la apă, dar şi unele temporizări ale reactivilor, de hidratare şi hidroliză ale cimentului.

Betoane cu polimeri acrilici. Se utilizează sub formă de emulsie apoasă în special metacrilatul de metil respectiv sticla organică şi etil metacrilatul cu formulele:

$$\left[-CH_2 - \underset{\underset{OCO-CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{C}} - \right]_n \text{ şi } \left[-CH_2 - \underset{OCOCH_3}{\overset{C_2H_5}{C}} - \right]_n \qquad (8.3)$$

Emulsiile din aceşti polimeri reduc raportul *A/C* la lucrabilitate constantă, constituind un avantaj pentru betoanele cu adaos de cenuşă, mai ales la utilizarea cimenturilor mixte, la care efectul de ameliorare a lucrabilităţii este diminuat prin formele poliedrice şi neregulate ale cenuşii.

Polimerii acrilici pot reacţiona cu $Ca(OH)_2$ din ciment, fapt care nu poate fi ignorat la betoanele cu adaos de cenuşă, în scopul obţinerii caracteristicilor necesare domeniilor de utilizare.

În general, aceste betoane posedă rezistenţe mecanice la întindere şi încovoiere, uzură şi şoc ridicate, concomitent cu o stabilitate apreciabilă la acţiunea esterilor (uleiuri, grăsimi etc.).

În anumite circumstanţe solicitate de situaţii mai severe, proprietăţile lor pot fi ameliorate prin tratarea cu raze infraroşii ca la betoanele aditive cu PAV.

Betoane cu compuşi furanici. Compuşii furanici imprimă betoanelor obişnuite, cît şi celor cu adaosuri de cenuşă, rezistenţe la gelivitate maximă

caracterizată prin G 500, fapt ce deschide noi perspective pentru construcțiile hidrotehnice, expuse sever la acțiunea înghet-dezghețului repetat.

Aceste betoane se obțin prin adăugarea de alcool furilic și clorhidrat de alumină, concomitent cu restul componenților introduși la preparare. Ca rezultat al reacției între alcoolul furilic și clorhidratul de alumină, se formează compuși macromoleculari ce colmatează porii. Pentru betoanele cu adaos de cenușă se obțin efecte mai spectaculoase, întrucît alcoolul nu are condiții să reacționeze cu $Ca(OH)_2$. Ca rezultat se obține ameliorarea aderenței la armături, marcă mare de impermeabilitate, rezistență chimică ridicată la acțiunea produselor petrolifere (fapt evidențiat pe platforma petrochimică Pitești).

În corelație cu proprietățile, domeniile de folosire eficientă, sînt pentru construcțiile hidrotehnice (zona *A*), pentru mortare și chituri impermeabile utilizate pentru tuburi, rezervoare, depozite, lucrări speciale expuse sever la coroziune etc.

Betoane cu poliesteri. Poliesterii în emulsie acționează prin mărirea efectelor de plastifiere și mobilitate a betoanelor, fapt ce implică ameliorarea lucrabilității cu consecințe favorabile cunoscute.

În unele situații speciale poliesterii se pot descompune în produși de bază, alcool și acizi hidrocarbonați, care pot acționa coroziv asupra betoanelor. Viteza reacției de hidroliză-descompunere este corelată cu cantitatea de $Ca(OH)_2$. Acizii grași formează săruri de calciu cristalizabile în porii betonului, fenomen analog ca efect cu coroziunea de tip III. Se menționează astfel că la hidroliza debutilftalatului în mediul bazic, rezultă acid ftalic și alcool butilic.

Acidul ftalic poate reacționa cu Ca^{2+} din ciment cu formare de ftalați de calciu care cristalizează în porii betonului, provocînd expansiune sesizată de noi în [8.19].

Procesele chimice decurg după următoarele ecuații:

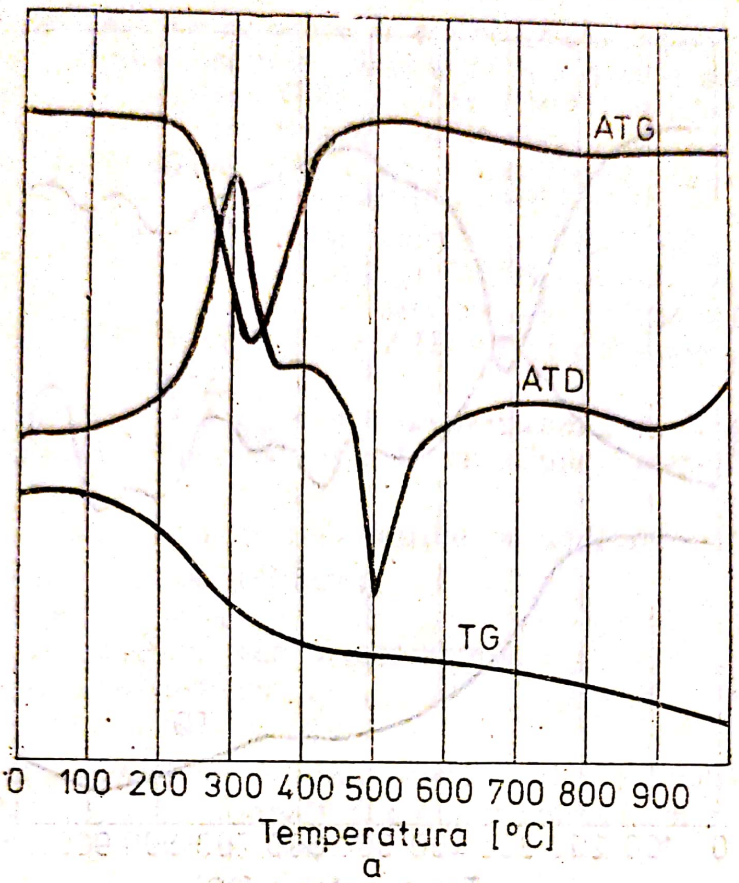
$$C_6H_4-(COO_4H_9)_2 + H_2O \rightarrow C_6H_4-(COO)_2^- + 2C_4H_9OH\ldots! \quad (8.4)$$

$$C_6H_4-(COO)_2^- + Ca^{2+} + 5H_2O \rightarrow C_6H_4-(COO)\,Ca\cdot 5H_2O\ldots \quad (8.5)$$

Aceste reacții în condiții termodinamice pot evolua continuu, ajungînd în final pînă la decalcifierea hidrosilicaților și hidroaluminaților.

La betoanele cu adaos de cenușă prin legarea $Ca(OH)_2$, reacțiile de descompunere ale esterilor sînt frînate și în consecință se scontează în special pe îmbunătățirea esențială a rezistenței la uzură, impermeabilității, gelivității, coroziunii etc. (8.20].

Pînă în prezent cu adaosuri de poliesteri s-au exeeutat betoane și mortare cu proprietăți fizico-mecanice și chimice deosebite: $R_c = 1\,500$ daN/cm², $R_{tt} = 700$ daN/cm² și $R_t = 400$ daN/cm² rezistență la uzură și la atac chimic. S-a dedus că influența poliesterilor este analoagă cu a polimerilor în general, avînd efecte deosebite asupra creșterii rezistențeior la întindere și încovoiere, uzură, coroziune etc., iar suplimentar, prin mărirea mobilității


ATG
ATD
TG
0 100 200 300 400 500 600 700 800 900
Temperatura [°C]
a

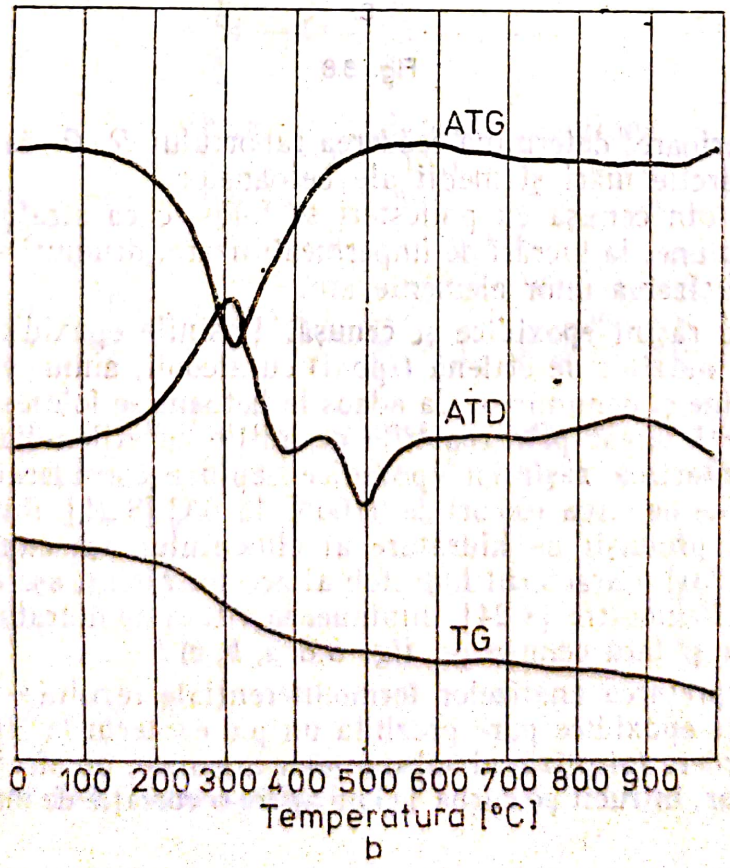

ATG
ATD
TG
0 100 200 300 400 500 600 700 800 900
Temperatura [°C]
b

Fig. 8.8

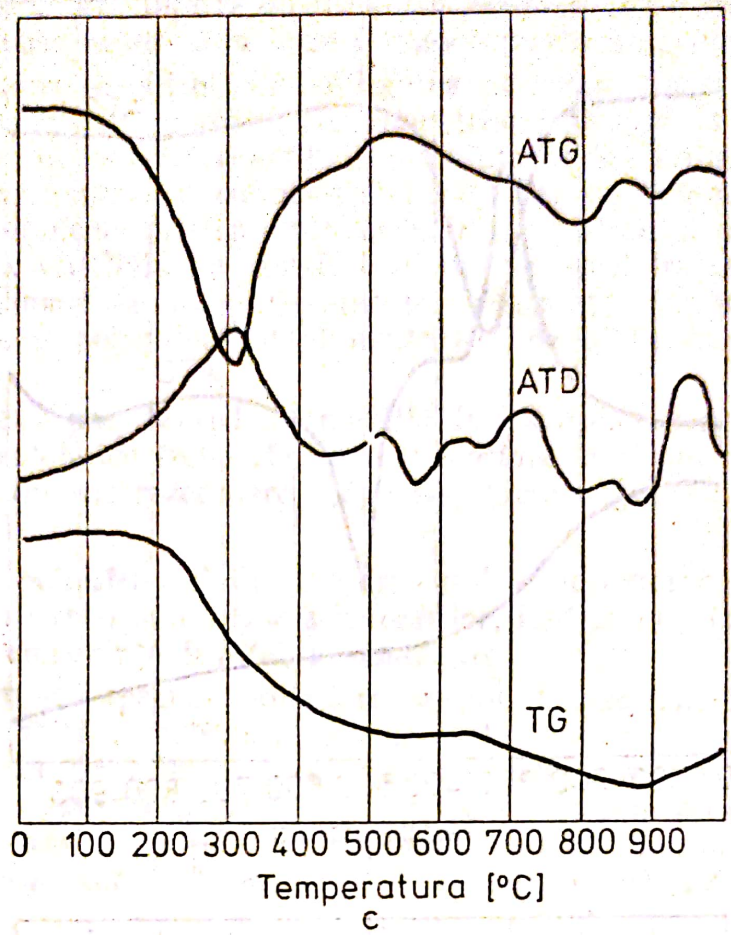


Fig. 8.8

și coeziunii interioare, determină scăderea raportului R_t/R_c de la 1/20...1/30, la 1/3...1/5, mărcile mari și medii ale betoanelor.

Betoanele din cenușă cu poliesteri se folosesc ca straturi de protecție la uzură și coroziune, la lucrări de impermeabilizare, drumuri și piste de aerodromuri, monolitizarea unor elemente etc.

Betoane cu rășini epoxidice și cenușă. Rășinile epoxidice rezultă prin policondensarea oxizilor de etilenă (epoxi) cu alcooli, aminele sau polifenoli, de unde le provine și denumirea. Ca adaos la betoane se folosesc rășinile fluid-vîscoase care se întăresc prin reacțiile de adiție cu etilen-diamina, dietilen-diamina etc. Întărirea rășinilor epoxidice depinde considerabil de temperatură, reducîndu-se de circa 100 ori de la 60°C la 0°C [8.21]. Rășinile epoxidice reacționează cu produșii de hidratare ai cimentului așa cum a demonstrat Butt [(8.22), (8.23)]. Caracterul hidrofob al acestor rășini, așa cum s-a demonstrat în cercetările noastre [8.24], diminuează viteza de hidratare atît ca adaos la cimenturi cu și fără cenușă (v. fig. 8.8 *a*, *b*, *c*).

Din interpretarea analizelor termodiferențiale rezultă:

— rășinile epoxidice pure prezintă un pic exoterm la 306°C determinat de efectul de ardere (piroliză) al substanțelor organice, un efect endoterm cauzat de topirea lor, întrucît pe curba TG nu apare o variație de masă (fig. 8.8 *a*);

— pentru cimenturile cu adaos de răşini, efectul exoterm este la 306°C, fiind mai redus datorită cantităţii diminuate de răşini şi suprapunerii efectului endoterm al deshidratării CSH şi CAH. Efectul endoterm este la 520°C şi este considerabil diminuat faţă de cazul (*a*);

— la cimenturile cu cenuşă, efectele respective se păstrează mult diminuate. Prin reacţia CaO cu cenuşa efectul la 550°C este mai redus, iar în plus apar efecte la 800°C determinate de decarbonatarea $CaCO_3$ care apare prin reacţia dintre CO_2 de la arderea răşinii şi $Ca(OH)_2$ din ciment. Mai apare suplimentar un efect exoterm la 950°C care reflectă oxidarea Fe^{+2} la Fe^{+3}. În toate cazurile discutate interpretările ATD sînt confirmate de efectele ATG şi TG.

Betoanele cu răşini epoxidice se caracterizează prin rezistenţe mecanice ridicate, impermeabilitate, rezistenţă la coroziune, adezivitate sporită la agregate şi armătură.

Aceste proprietăţi le impun domeniile de utilizare:

— chituri de impermeabilizare;
— adezivi pentru lipire;
— protecţia armăturii contra coroziunii;
— repararea construcţiilor;
— redarea monolitismului etc.

Betoane cu polimeri de siliconi. Siliconii sînt polimeri rezultaţi prin condensarea silanilor, fiind formaţi din macromolecule mixte. Structura de bază este constituită dintr-un lanţ:

$$\begin{array}{c} | \\ -Si- \\ | \end{array} - O - \begin{array}{c} | \\ Si \\ | \end{array} - O - \qquad (8.6)$$

Dat fiind valenţele libere, siliciul poate reacţiona cu radicali metili, etil, fenil, vinil etc. pînă la saturare. În cazul siliconilor fluizi-plastici şi fluizi-vîscoşi saturarea este parţială formînd macromolecule cu valenţe negative, care pot lega cationii de sodiu, calciu etc.

La betoanele cu adaos de cenuşă această reacţie este diminuată datorită legării $Ca(OH)_2$. Betoanele cu siliconi, prin caracterul lor hidrofob prezintă o ascensiune capilară redusă, rezistenţă la gelivitate şi impe meabilitate ridicată.

Siliconii fiind produşi silico-organici, în amestec cu cimentul hidratat pot da produşi noi numiţi metahidroxani [8.1] cu formula generală:

$$\left[-O - \begin{array}{c} R \\ | \\ Si \\ | \\ R' \end{array} - O - Me - O - \begin{array}{c} R \\ | \\ Si \\ | \\ R' \end{array} - O - \right]_n \qquad (8.7)$$

în care: Me = Ca, Mg, Al;
R′ = OH, H etc.
R = grupări hidrocarbonate.

Produşii de reacţie se depun în porii betonului, iar prin caracterul lor hidrofob diminuează absorbţia şi difuzia capilară a apei şi lichidelor polare agresive.

Cinetica reacţiei de formare a produşilor silicoorganici este influenţată de natura si dozajul de ciment şi cenuşă, avînd în vedere efectul activator al $Ca(OH)_2$ asupra cenuşii.

Betoanele cu adaos de cenuşă şi compuşi silicoorganici implică un aport suplimentar de rezistenţă la sulfaţi, cloruri şi alţi agenţi corosivi. Datorită caracteristicilor lor remarcabile se folosesc în multiple domenii unde sînt necesare betoane impermeabile, rezistente la gelivitate şi cu rezistenţe mecanice şi chimice ridicate etc.

8.2.3. Tipuri şi proprietăţile betoanelor impregnate cu polimeri (PIC)

Betoanele impregnate cu monomeri provin din betoanele de ciment şi cenuşă care sînt supuse, după priză şi întărire, impregnării cu un monomer caracterizat prin vîscozitate redusă şi potenţial de polimerizare ridicat.

Au fost studiate în SUA, Japonia, Italia, România etc., fiind cunoscute în străinătate sub denumirea de Polymer Impregnaited Concrets, respectiv prescurtat PIC [8.25, 8.26, 8.27]; iar la noi BIP [8.28, 8.29, 8.30].

Calităţile excepţionale ale acestor betoane reflectate prin rezistenţă la compresiune între 1 500 şi 3 000 dgN/cm², le plasează ca noi materiale intermediare între metale şi betoane.

Din punctul de vedere al rezistenţei la întindere, care atinge valori de 230—240 daN/cm² se situează sub valorile betonului armat.

De asemenea, s-a constatat că aceste betoane au o absorbţie de apă neglijabilă, rezistenţa la îngheţ-dezgheţ nelimitată, contracţie şi curgere lentă neglijabilă, moduli de elasticitate de 2—3 ori mai mari ca ai betoanelor obişnuite, rezistenţă la coroziune foarte mare etc.

Pînă în prezent cercetările s-au axat pe studierea betoanelor impregnate cu monomeri ca: metil-metacrilat, stiren, acrilo-nitril, acetat de vinil, clorură de vinil şi alţi monomeri care dau polimeri termoplastici, care polimerizează în beton sub efectul termocatalitic sau a procedeului propus, în Laboratorul pentru noi materiale şi tehnologii I.C.B. [8.30].

În fig. 8.9 se dă tehnologia clasică şi cea propusă de noi pentru obţinerea acestor betoane. Tehnologiile nu sînt încă suficient puse la punct, dat fiind noutatea procedeului şi cercetările relativ insuficiente pînă în prezent, totuşi procedeul întăririi în CIF, inclusiv bazat pe deşeuri din monomeri are mai mari perspective. De asemenea, există dificlutăţi în stabilirea tipului de monomer şi a catalizatorului adecvat, a dozajelor optime, a procedeelor de impregnare şi polimerizare. Faza de uscare a betonului, care determină evaporarea apei libere (pînă la 110°C), este importantă întrucît frînează procesul de impregnare şi polimerizare.

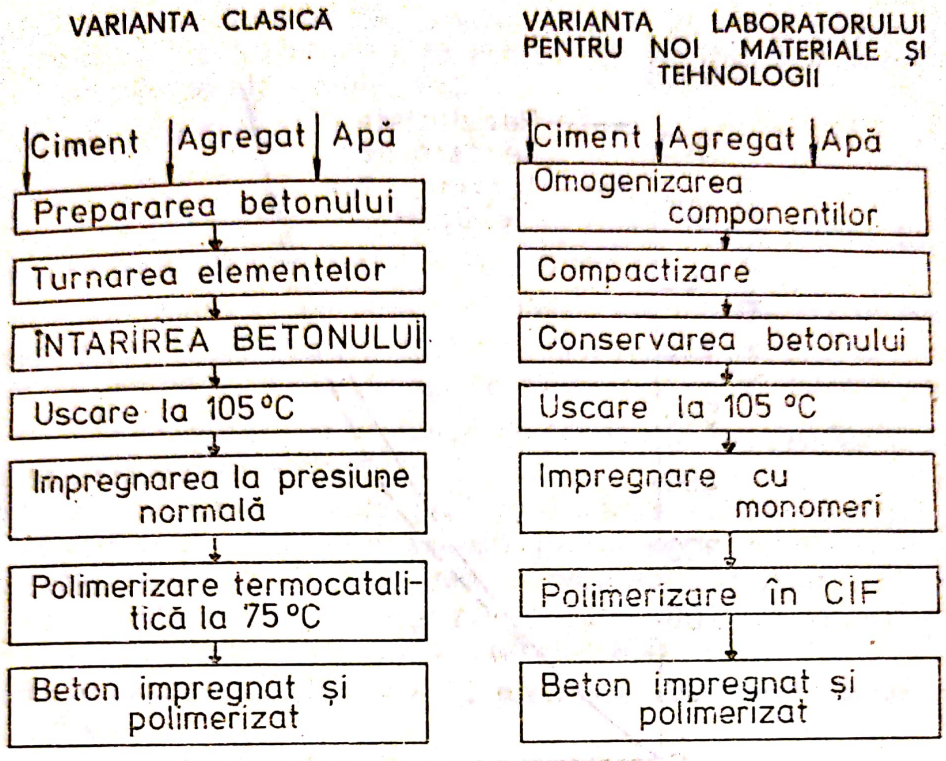


Fig. 8.9

Eficienţa impregnării, indiferent de sistemul aplicat, evaluată printr-un randament adecvat, reclamă menţinerea betonului sub vacuum un timp minim de 2 ore. Polimerizarea monomerului impregnat se face fie printr-un proces termocatalitic [8.31], fie prin tratare cu raze X, cu raze infraroşii sau mai recent prin CIF [8.30]. În ultima alternativă se recomandă utilizarea răşinilor polieterice epoxidice etc. care deşi au o vîscozitate mai mare şi un timp mai lung de penetrare, dau o impregnare mai uniformă.

Se ştie că impregnarea depinde de porozitatea caracterizată prin curba de distribuţie, diametrul şi forma geometrică a porilor, fapt ce avantajază şi în acest caz betoanele cu cenuşă, atît prin reducerea cantităţii de polimer, cît şi prin rolul catalitic al cenuşii.

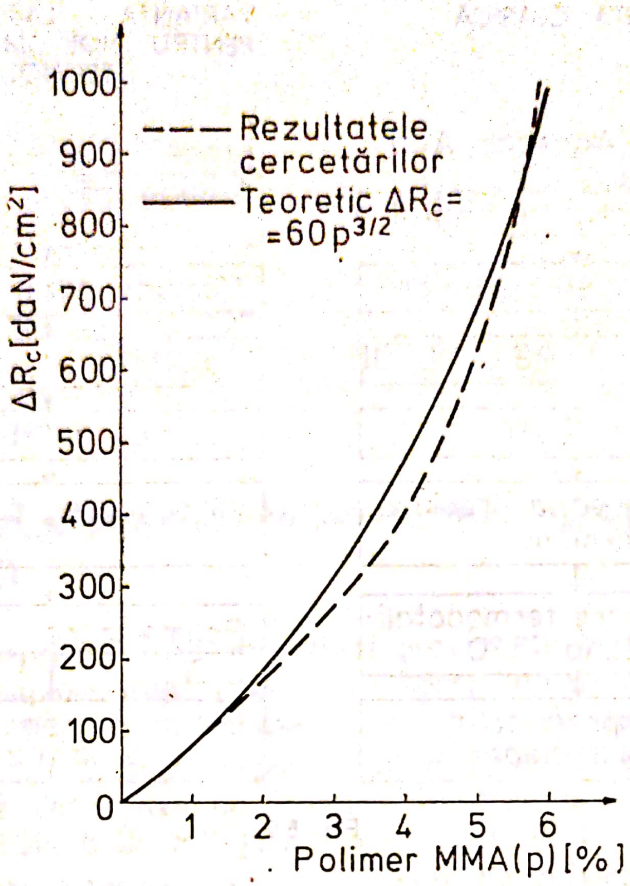
Prin impregnarea şi polimerizarea monomerilor în porii şi microfisurile betonului, polimerul formînd o reţea tridimensională discontinuă îi modifică esenţial proprietăţile fizico-mecanice şi chimice.

În laboratorul Brookhaven s-a propus un model matematic bazat pe criteriul materialelor compuse cu ajutorul căruia printr-o ecuaţie semiempirică, se poate deduce rezistenţa la compresiune a pastei de ciment impregnate R_{ci} în funcţie de volumul fazei solide V_s şi a porozităţii aparente P_a a sistemului pastă de ciment-polimer.

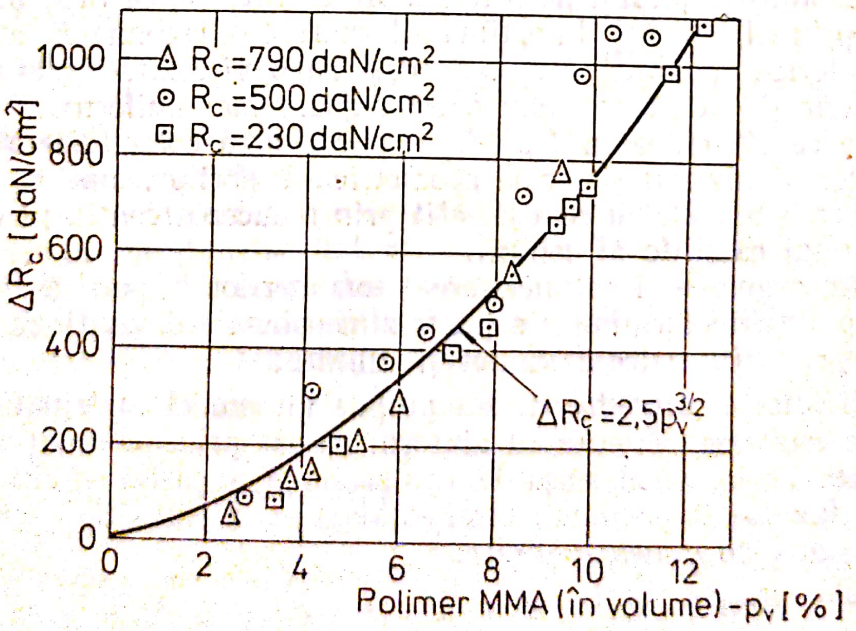
Formula este de tipul:

$$R_{ci} = 8\,500\ V_s\ (1-P_a)^6\ [\text{daN/cm}^2] \qquad (8.8)$$

(8500 daN/cm² = valoarea teoretică a pietrei de ciment cu porozitatea zero).


1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
ΔRc[daN/cm²]
Rezultatele cercetărilor
Teoretic ΔRc= =60 p^3/2
1 2 3 4 5 6
Polimer MMA(p) [%]

a


1000
800
600
400
200
0
ΔRc [daN/cm²]
Rc =790 daN/cm²
Rc =500 daN/cm²
Rc =230 daN/cm²
ΔRc =2,5pv^3/2
0 2 4 6 8 10 12
Polimer MMA (în volume) - pv [%]

b

Fig. 8.10

Laboratorul de materiale de construcţii IPT [8.32] a propus pentru calcularea creşterii rezistenţei (sR_c), în funcţie de cantitatea de polimer impregnată, o expresie de tip exponenţial:

$$sR_c = 55\ p^{1,5} \tag{8.9}$$

În fig. 8.10 *a*, *b* se dau rezistenţele la compresiune pentru betoanele impregnate în funcţie de cantitatea de polimeri.

La cantităţi insuficiente rămîn pori liberi care diminuează rezistenţele.

Betoanele cu cenuşă avînd porozitatea mai redusă necesită o canititate mai redusă de polimeri pentru atingerea plafonului de rezistenţă maximă.

În fig. 8.11 se reprezintă creşterea de rezistenţă sR_c în dependenţă de cantitatea de polimeri impregnată.

Modificările pe care le produce polimerul asupra măririi adeziunii pietrei de ciment cu cenuşă şi a micşorării porozităţii, au efecte pozitive asupra proprietăţilor fizico-mecanice. Impregnarea cu polimeri a porilor din pasta de ciment şi a spaţiilor libere dintre agregate şi pastă modifică radical comportarea reologică elastico-vîscos plastică, (tabelul 8.4).

Astfel curba caracteristică π-ε îşi păstrează caracterul liniar pînă la un $\sigma_{inc} \approx 0{,}8\,\sigma_r$.

În fig. 8.12 se prezintă curbele caracteristice σ-ε pentru două tipuri de betoane: impregnat, normal cu adaos de cenuşă, iar în fig. 8.13 deformaţiile de durată la $\sigma_{inc} = (0{,}35...0{,}75)\,\sigma_r$.

La $\sigma_{inc} = 0{,}75\,\sigma_r$ betonul intră în curgere lentă fără amortizare, pînă la limita de rupere.

Aceste betoane suportă fără risc sarcini de durată $\sigma_{inc} = 0{,}56\,\sigma_r$ (limita de proporţionalitate).

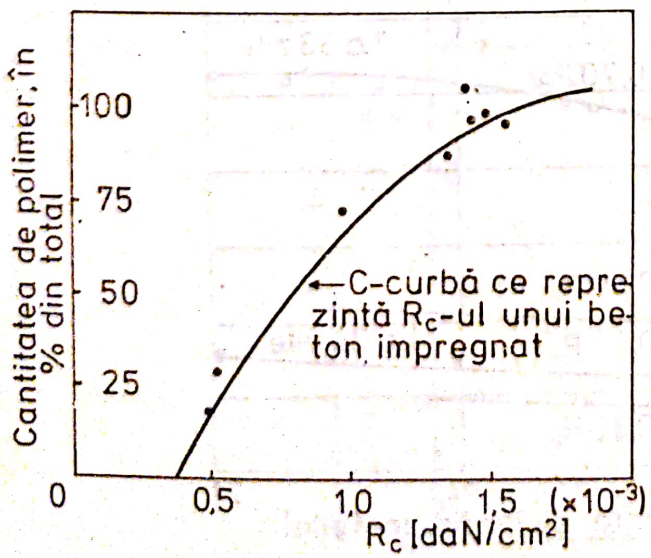


Fig. 8.11

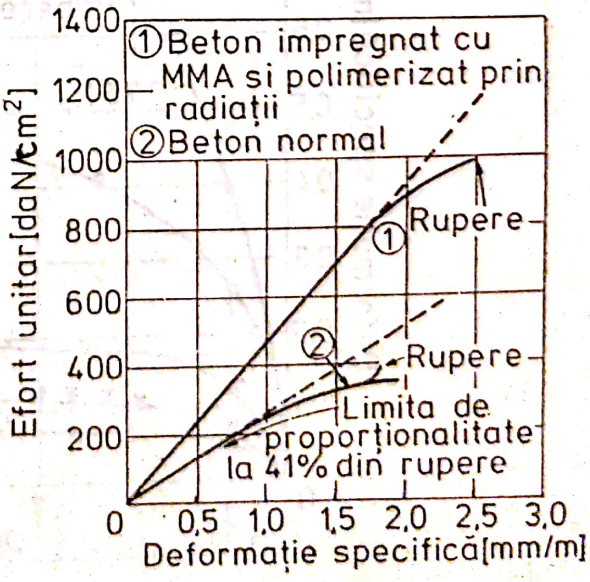


Fig. 8.12

Tabelul 8.4

Caracteristici mecanice, daN/cm² \ Epriuvete (10×10×30) cm	Martor		Impregnate și polimerizate		
	M1	M2	I1	I2	I3
R_{pr}	300	300	600	500	650
$E_b = \frac{55\,0000}{150 + R_{pr}} R_{pr}$ (Ros) (X 10^3)	365	365	440	428	388
E_b (experimental); (x 10^3)	355	385	428	428	38

Pentru obținerea unor proprietăți ameliorate la dozaje reduse de polimeri Laboratorul pentru noi materiale și tehnologii pe baza unor brevete [8.30] a propus combinarea unor metode convergente care urmăresc compactitatea în prealabil a impregnării prin utilizarea adaosului de cenușă, revibrării [8.33], tratamente speciale de întărire inclusiv în CIF. Aceste metode creează perspective tehnico-economice eficiente pentru dezvoltarea betoanelor impregnate cu monomeri obținuți industrial sau din deșeuri care în prezența cenușii (efect catalitic) pot suprapolimeriza prin aplicarea procedeului CIF [8.30].

În conjunctura actuală economică, ținînd seama că polimerii reprezintă materiale energo-intensive, opinia noastră, confirmată prin experimentarea mai multor procedee brevetate în țară [8.34, 8.35] și străinătate [8.36, 8.37]

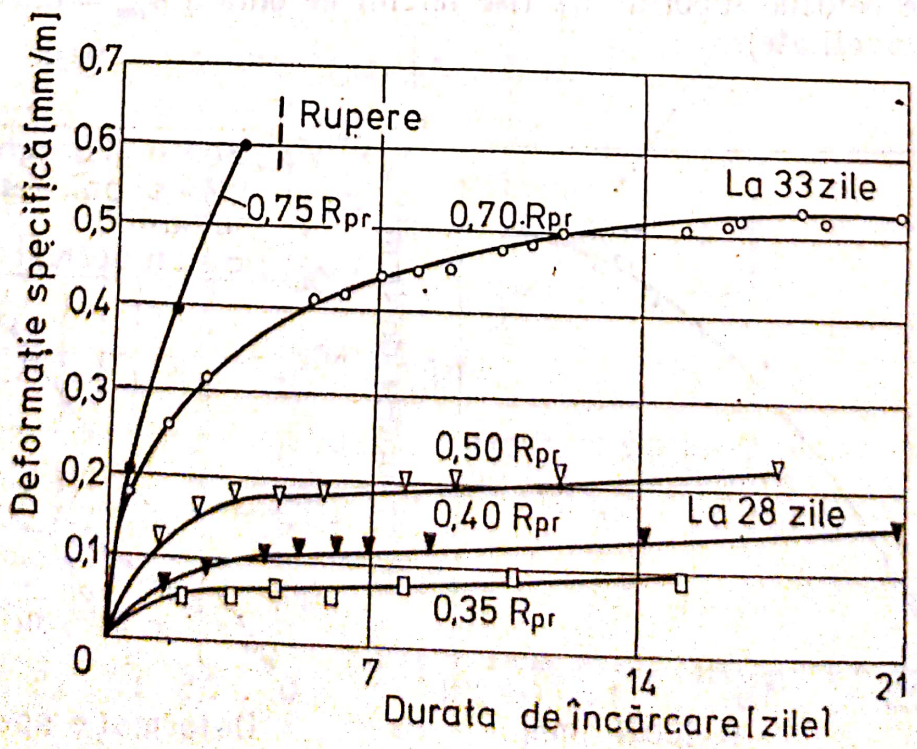


Fig. 8.13

este că aplicarea impregnării la betoanele şi produsele din beton fără ciment creată în urma cercetărilor noastre [8.30], dechide noi şi intersante operspective în acest domeniu de vîrf al ingineriei tehnologice cu implicaţii deosebite pentru multiple utilizări speciale.

8.3. BETOANE UŞOARE CU ADAOS DE CENUŞĂ

8.3.1. Definiţie şi clasificare

Betoanele uşoare sînt într-o continuă extindere datorită densităţii aparent reduse ($\rho_a < 1\,800$ kg/m³) şi a coeficientului de producţie termică ($\lambda < 0{,}4$).

După volumul de goluri V_g există betoane uşoare propriu-zise ($V_g \leqslant 2\%$), macroporoase cu $V_g \leqslant 30$—50%) şi betoane celulare ($V_g \approx 70\%$).

În funcţie de ρ_a şi R_c sînt: betoane de izolaţie cu $\rho_a < 600$ kg/m³ şi $R_c < 50$ daN/cm², betoane de izolaţie şi rezistenţă cu $600 < \rho_a < 1\,200$ kg/m³ şi 50 R_c100 daN/cm² şi betoane de rezistenţă cu $\rho_a = 1\,200 \ldots 1\,700$ kg/m³ şi $R_c = 100$—300 daN/cm².

La betoanele uşoare, aşa cum s-a mai menţionat, cenuşa are un dublu efect, ca aport hidraulic suplimentar la partea liantă şi ca aport de agregat

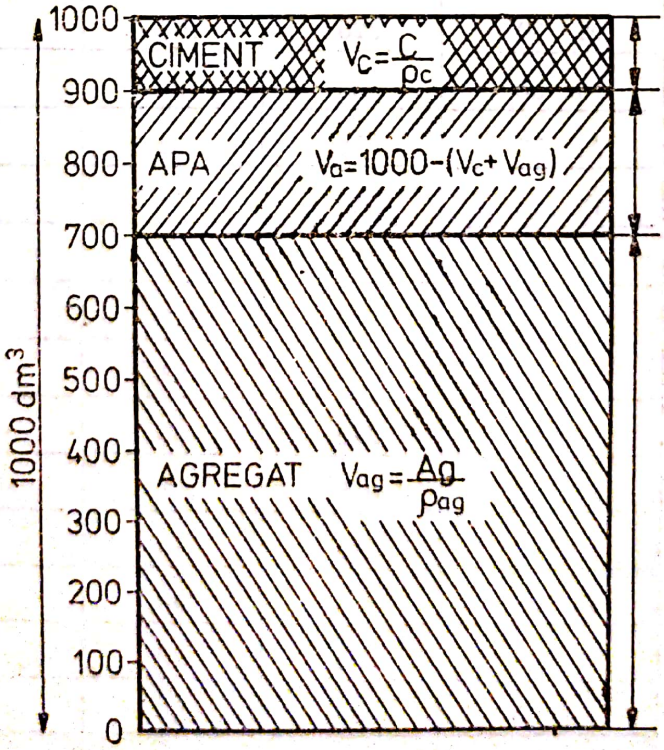


Fig. 8.14

fin. Calculul compoziţiei optime şi controlul execuţiei este mai dificil în comparaţie cu betonul obişnuit.

Betoanele uşoare se execută după o tehnologie similară cu a betoanelor obişnuite cu sau fără adaos de cenuşă şi cu agregate uşoare (zgură, expandată, granulit, tufuri vulcanice, perlit expandat etc.).

Pentru reducerea dozajelor de ciment şi a densităţii o parte din sistemul ciment-nisip se substituie cu cantităţi variabile de cenuşă.

La calcularea compoziţiei betonului uşor se iau în considerare densitatea aparentă a betonului proaspăt, tipul de ciment, densitatea aparentă a cenuşii, conţinutul de aer oclus în structura betonului, cantitatea de apă (circa 200 l/m³ pentru un grad de compactare Walz = 1,10—1,25). Din fig. 8.14 se deduce formula de calcul pentru 1 m³ de beton uşor [8.38]:

$$V_c + V_t + V_n + V_{gr} + V_a + V_{oc} = 1\,000 \text{ dm}^3 \qquad (8.10)$$

în care: V_c este volumul absolut de ciment în dm³;
V_t — volumul absolut al cenuşii, în dm³;

Tabelul 8.5

Beton cu granulit Marcă/densitate R_c/ρ_b	Tipul cimentului	Dozaje liant		Volumul total de agregate dm³/m³
		Ciment kg/m³	Cenuşă (T) kg/m³	
150/1650	M 30	320	103	677
	Pa 35	300	98	682
150/1600	M 30	255	82	698
	Pa 35	240	78	702
200/1700	M 30	360	117	663
	Pa 35	340	110	670
300/1650	M 30	290	95	685
	Pa 35	270	88	962
250/1750	Pa 35	375	121	659
	P 40	350	113	667
250/1700	Pa 35	300	98	682
	P 40	290	95	685
300/1800	Pa 35	420	135	645
	P 40	390	126	654

Scanned with OKEN Scanner

V_n — volumul aparent al nisipului, în dm³;
V_{gr} — volumul aparent al granulitului, în dm³ (4 sorturi);
V_a — volumul apei, în dm³;
V_{oc} — volumul de aer oclus, în dm³.

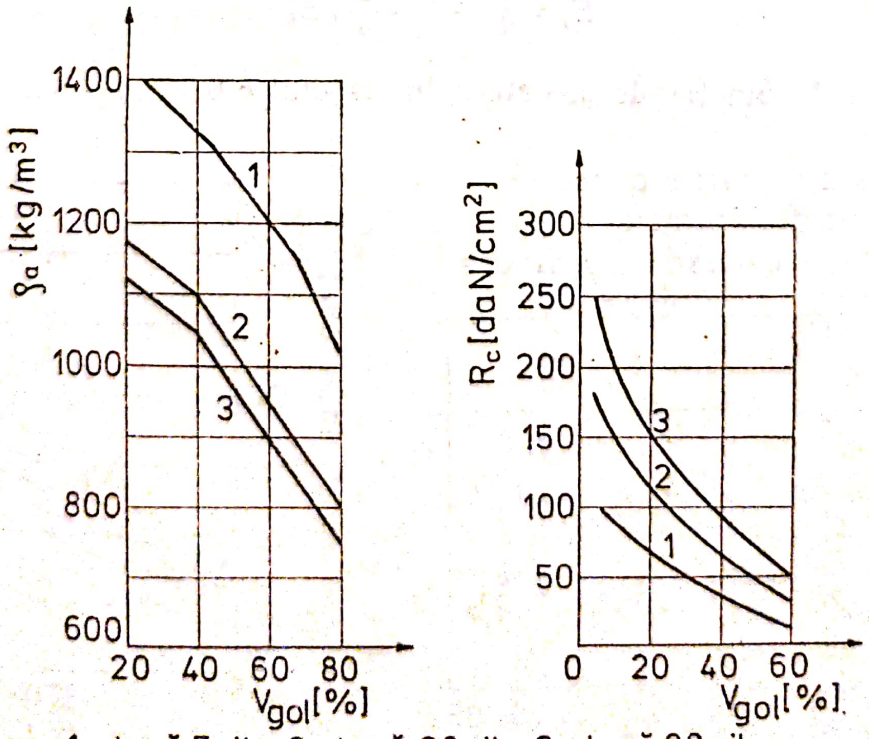
În tabelul 8.5 se dau compoziţiile orientative pentru betoane cu granulit fabricat din cenuşă întărită în condiţii normale.

8.3.2. Caracteristicile fizico-mecanice

Betoanele uşoare posedă o durabilitate redusă din cauza rugozităţii agregatelor şi o tendinţă de fisurare mare datorită variaţiei de volum cu umiditatea, motiv pentru care se preconizează introducerea adaosului de cenuşă direct la preparare. Rezistenţele betoanelor uşoare depind de volumul de goluri din structură şi deci implicit de densitatea aparentă şi de dozajul de ciment şi cenuşă.

În fig. 8.15 se prezintă variaţia rezistenţelor şi a densităţii în funcţie de volumul de goluri. S-a constatat o creştere a rezistenţelor la termene lungi cu posibilităţi de reducere a cantităţii de ciment datorită efectelor cunoscute ale cenuşii.

La betoanele uşoare, spre deosebire de betoanele obişnuite, un rol esenţial îl au rezistenţele mecanice ale agregatelor asupra rezistenţelor la compresiune.



1-după 7zile; 2-după 28zile; 3-după 90zile

Fig. 8.15

În prima perioadă de întărire, dată fiind rezistența mai mare a agregatelor decît a pietrei de ciment, reuperea se face prin piatra de ciment, fapt ce determină ca rezistențele betoanelor ușoare să se apropie de rezistențele betoanelor obișnuite.

La termene mai lungi, rezistența pietrei de ciment devine mai mare decît rezistența agreagatelor, în acest caz ruperea efectuîndu-se prin cedarea agreagatelor. Din acest motiv nu este rațională folosirea cimenturilor de mărci superioare și la dozaje ridicate.

Efectul carbonizării este mai pregnant datorită difuziei mai facile a CO_2 din pori. Rezistențele betoanelor cu adaos de cenușă au o evoluție lentă în timp caracterizată prin relația: $R_{c7} = (0{,}2—0{,}4)\ R_{c28}$.

În vederea valorificării superioare a potențialului hidraulic la betoanele cu cenușă, în [8.1] se propune determinarea mărcii acestor betoane la 60 sau 80 de zile.

$R_{tt} = 1{,}85\ R_t$ față de

$R_{tt} = 1{,}7\ R_t$ la betoane obișnuite.

Explicația se corelează cu plasticizarea mai intensă a zonei întinse, datorită atît cimentului cu adaos de cenușă, cît și agregatelor ușoare.

După cercetările lui Short [8.39], dependența între deformabilitatea betoanelor ușoare, evaluată prin modul de elasticitate E_b de diverse compoziții (inclusiv cu cenușă fig. 8.16) și a betoanelor obișnuite de mărci echivalente, este dată în fig. 8.17, de unde se deduce că între E_b și E'_b există relația:

$$E_b = \left(\frac{1}{3} \cdots \frac{2}{3}\right) E'_b \tag{8.11}$$

care satisface în funcție de ρ_b datele din tabelul 8.6.

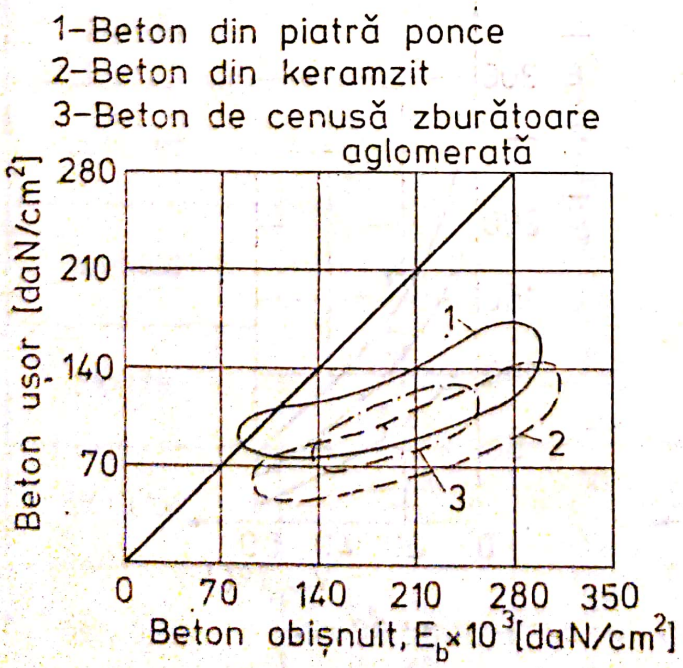


Fig. 8.16

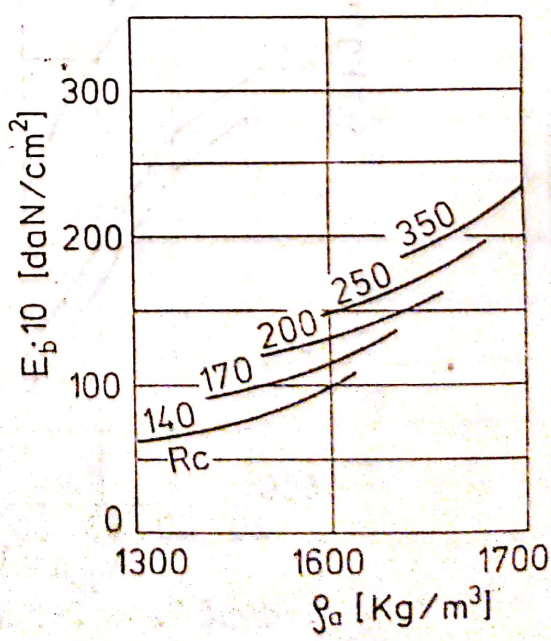


Fig. 8.17

Indiferent de compoziţia betoanelor uşoare, cu sau fără cenuşă, între E_b şi ρa, respectiv R_c, s-a stabilit relaţia:

$$E_b = \rho a^{2/3} \cdot a \sqrt{R_c} \tag{8.12}$$

cu ajutorul căreia s-au trasat curbele din fig. 8.17.

Referitor la contracţie (fig. 8.18 *a*) şi (fig. 8.18 *b*) curgerea lentă, deşi există mai puţine studii pentru aceste betoane, pe baza cercetărilor noastre [8.40] se dau valorile acestui parametru în funcţie de natura agregatelor.

Tabelul 8.6

R_{28}, daN/cm²	50	80	120	160	225	300
Modulul de elasticitate al betonului uşor (E_b) daN/cm²	70	95	115	120	163	185
Modulul de elasticitate al betonului obişnuit daN/cm² (E'_b)	112	161	213	253	303	345
E_b/E'_b	0,62	0,59	0,54	0,43	0,53	0,53

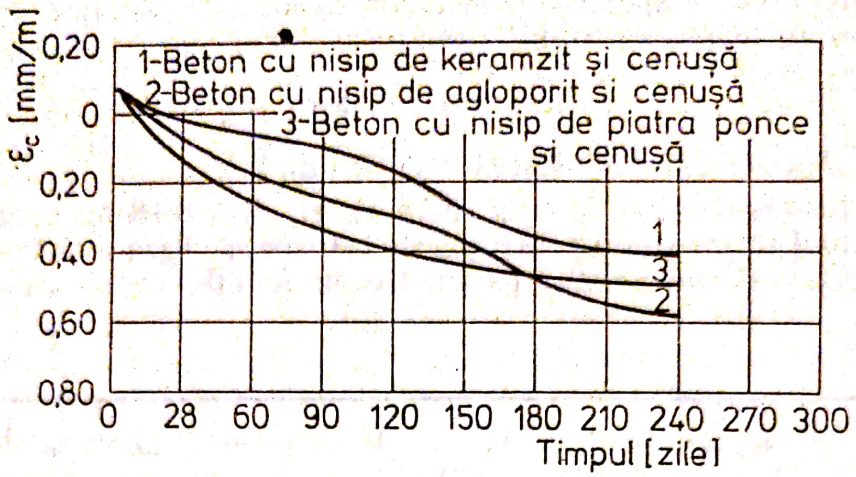
Se observă că pentru aceleaşi mărci betonul obişnuit are o curgere lentă inferioară pe întraga durată a încercărilor, în timp ce betonul cu adaos de cenuşă se situează intermediar între betoanele obişnuite şi betoanele cu acelaşi tip de agregate uşoare dar fără cenuşă.

Se constată o atenuare a ε_{c1} după vîrsta de 60 de zile la betoane cu cenuşă determinată de creşterile mai mari de rezistenţă la vîrste îndelungate, fapt ce atenuează valoarea iniţială a raportului $\sigma_{inc}/\sigma_{rup}$.

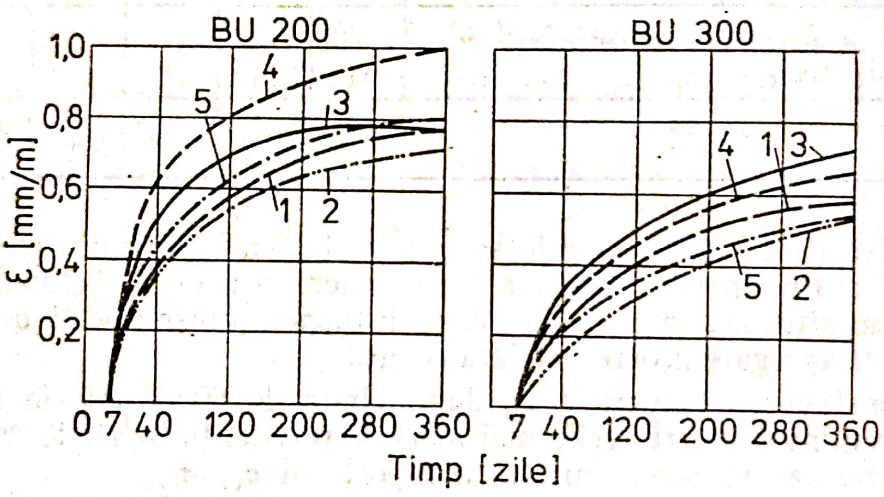
Proprietăţile betoanelor uşoare cu adaos de cenuşă depind de caracteristicile agregatelor, cenuşi vulcanice, scorie bazaltică, piatra ponce, agloporit expandat din steril de mină, agloporit din cenuşă, granulit din argile şi granulit din cenuşă cu argilă, perlit, zgură expandată, zgură granulată, zgură de termocentrală etc.

La executarea betoanelor uşoare, dozajul de liant este mai important decît marca cimentului, întrucît la dozaje insuficiente de liant (ciment + cenuşă) rămîn goluri libere, fapt ce se reflectă negativ asupra rezistenţelor mecanice. Din aceste motive şi din economie de ciment, în practică se recurge la utilizarea cimenturilor cu cenuşă, care, mărind cantitatea de liant, umplu spaţiile libere, mărind adeziunea dintre agregate şi liant, reflectate în final prin ameliorarea caracteristicilor fizico-mecanice şi chimice.

Pentru betoanele armate şi precomprimate de mărci BU 200 se pot folosi cimenturi de calitate superioară la dozaje corespunzătoare, cu condiţia realizării unor agregate cu rezistenţe mari la compresiune, care să conlucreze cu piatra de ciment la sarcini superioare.



a



Beton de: keramzit (1), granulit (2), zgură expandată (3), zgură de cazan (4). Beton obișnuit (5)

b

Fig. 8.18

În tabelul 8.7 sînt prezentate compozițiile unor betoane cu zgură cu adaosuri variabile de cenușă și ciment, iar în fig. 8.19 corelația rezistență-dozaj de cenușă.

Se constată dependența liniară între densități și dozajul de liant, indiferent de raportul între cenușă și ciment, datorită umplerii golurilor din structura betonului. Acest fapt se sesizează și prin constanta densității la dozaje echivalente de liant, fapt ce atestă rolul important al dozajelor în raport cu natura lianților, respectiv rolul mai redus al adaosului de cenușă.

Influența cenușilor asupra rezistențelor este mai redusă la vîrste tinere și considerabilă la vîrste mai mari de 90 de zile.

Tabelul 8.7

Nr. amestecului	Componenţii, kg/m³				Densitatea aparentă după ... zile, kg/m³	
	Cenuşă zburătoare	Ciment	Zgură	Apă	7	28
I	0	108	864	433	1366	1220
	150	100	799	370	1428	1242
	194	97	775	362	1422	1232
II	0	153	816	375	1378	1184
	99	149	793	364	1401	1244
	148	148	773	352	1371	1237
	202	152	775	370	1474	1308
III	0	186	837	371	1380	1192
	102	184	801	371	1467	1262
	148	178	676	376	1448	1271
	135	175	733	367	1438	1283
IV	0	205	817	383	1373	1209
	102	205	765	376	1429	1281
	148	197	736	377	1491	1318
	197	197	713	372	1481	1315
V	0	204	832	360	1377	1168
	101	210	764	371	1423	1226
	147	196	743	361	1450	1272
VI	0	251	791	375	1373	1253
	100	251	749	375	1422	1288
	149	248	721	362	1501	1307

Creşteri de rezistenţă în timp pentru betoanele fără cenuşă se înscriu în relaţiile $R_{90} \geqslant 1{,}4\ R_{28}$.

În cazul utilizării zgurii concasate, plafonul de rezistenţă este scăzut faţă de dozajele de liant datorită dezavantajelor acestui agregat (conţinut în P.C., SO_3 ridicat, consum mare de liant pentru comaterea porilor cu reducerea aportului hidraulic al cenuşii).

Mikos [8.41], pentru realizarea de betoane uşoare cu zgură expandată şi un adaos ridicat de cenuşă care satisface ambele efecte chimic şi fizic, avînd rezistenţe mecanice mari, a propus următoarea relaţie:

$$R_2 = 51\,\frac{C}{P} + 58 \qquad (8.13)$$

(c = cenuşă + ciment, p = porozitatea betonului).

Relaţia (8.13) după gradul de dispersie al rezultatelor experimentale îşi păstrează valabilitatea pentru valori ale raportului c/p între 1 şi 3,5.

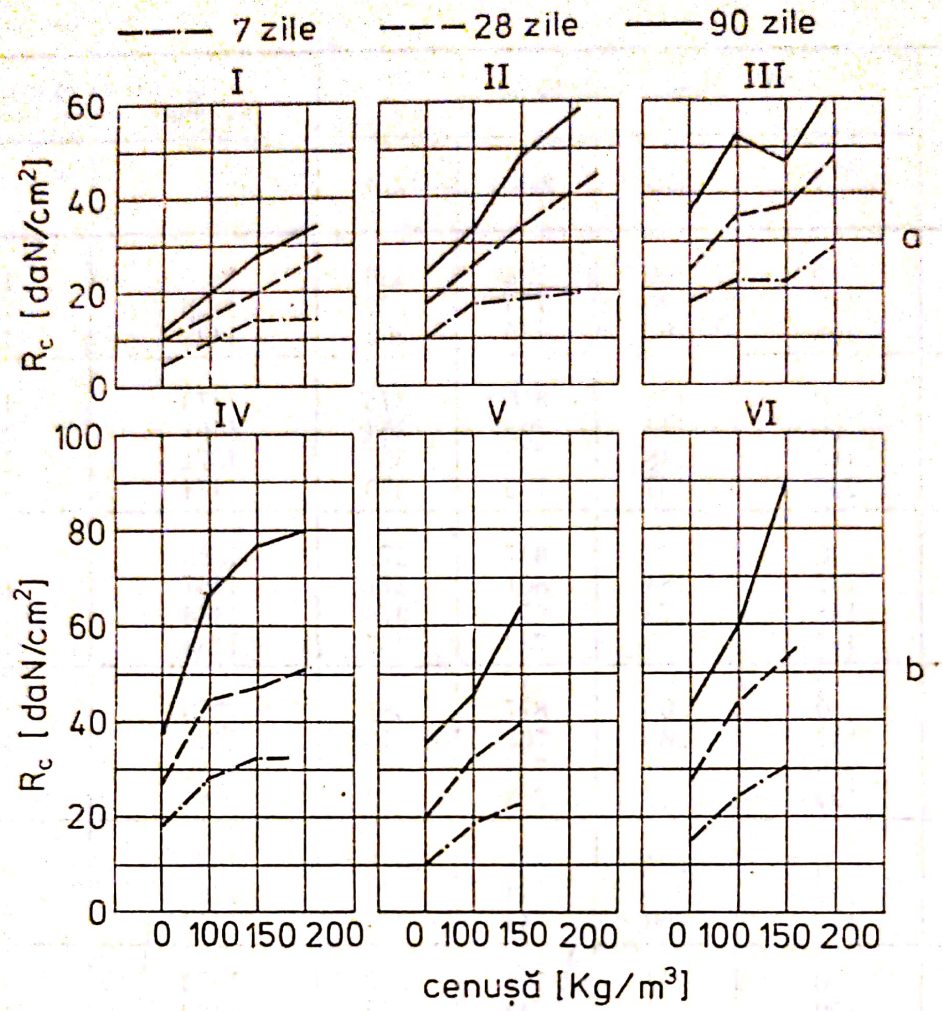


Fig. 8.19

După opinia noastră, această relaţie are valabilitate limitată întrucît — aşa cum se cunoaşte — rezistenţa la compresiune depinde şi de natura mineralogică a cimenturilor şi cenuşilor, suprafaţa specifică, raportul A/L, sistemul de compactare, condiţii de întărire, cantitatea aditivilor etc.

Pentru cimenturile alitice şi fero-prtland alitice rapide, odată cu creşterea cantităţilor de cenuşă, sporurile de rezistenţă sînt mai mari decît la cimenturile portland inferioare (*1*), 300 (*2*), 250 (*3*) (fig. 8).

Aceste rezultate confirmă datele obţinute în Laboratorul pentru noi materiale şi tehnologii [8.8] pentru betoanele grele, cu ocazia studierii influenţei mineralogice a cimenturilor (v. §7).

Cercetînd corelaţia $R_c - t$ pe betoanele cu zgură expandată şi adaos ridicat de cenuşă Mikos a propus relaţia:

$$R_{ct} = R_{c28}[1 + (x - 28)\alpha] \tag{8.14}$$

în care:

$$28 < x < 90$$

α = coeficient ce depinde de marca cimentului la P 400, $\alpha = 0{,}005$.

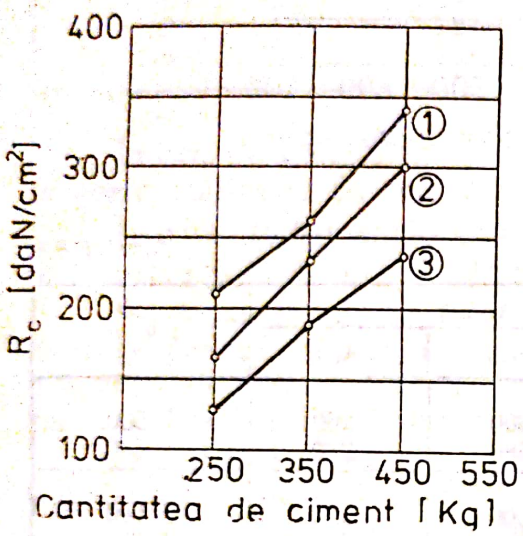


Fig. 8.20

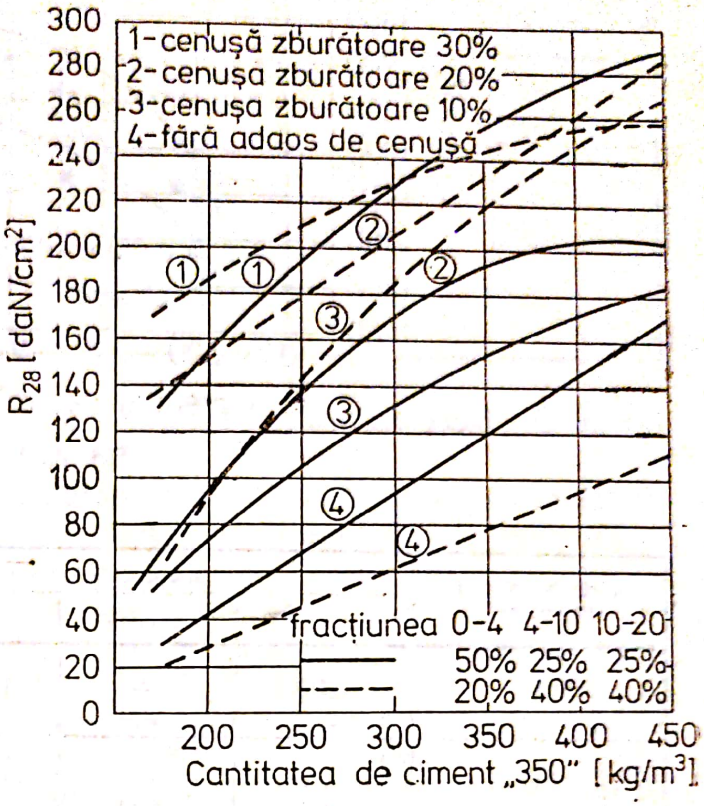


Fig. 8.21

Pietras [8.43] a efectuat experienţe similare cu cantităţi variabile de adaos de cenuşă (fig. 8.21). Se constată că pentru probele fără adaos, respectiv cu 10% cenuşă (seriile *3,4*) şi la dozaje mari de ciment (400 kg/m³), R_c este de 120—160 daN/cm², iar la adaosuri de cenuşă de 20—30% rezistenţe echivalente se oţbţin cu 200 kg/m³ ciment, pentru ca la dozaje şi mai mari (400 kg/m³) să crească pînă la 240—260 daN/cm².

Rezultatele sînt foarte importante fiindcă pun în evidenţă rolul dublu al adaosului de cenuşă, care la procente optime permite reducerea dozajelor de ciment, respectiv la dozaje echivalente determină un spor de rezistenţă de circa 60%.

Betoanele cu agloporit pe bază de steril de mină au fost cercetate de către Gacy [8.44], Wieloch [8.45], Roszak [8.46] şi alţii.

Pentru stabilirea compoziţiei optime a acestor betoane, Gacy a propus metoda aproximaţiilor succesive, luînd drept criteriu densitatea în vrac a agregatelor care trebuie să atingă 1 000 kg/m³. Densitatea aparentă a betonului vairiază cu cantitatea de liant cu sau fără adaos de cenuşă (fig. 8.22). Adaosul de cenuşă este eficient şi la aceste betoane, atît prin efectul chimic cît şi ca microagregat, permiţînd obţinerea de mărci echivalente cu dozaje diminuate de ciment, respectiv creşterea rezistenţelor la dozaje egale de ciemnt.

În tabelul 8.8 sînt date compoziţiile pentru BU 140—BU 350 cu şi fără adaos de ceunuşă. Pentru betoanele uşoare de rezistenţă (R_c = 300) utilizate la elemente precomprimate se preconizează folosirea de nisip ca fracţiune fină.

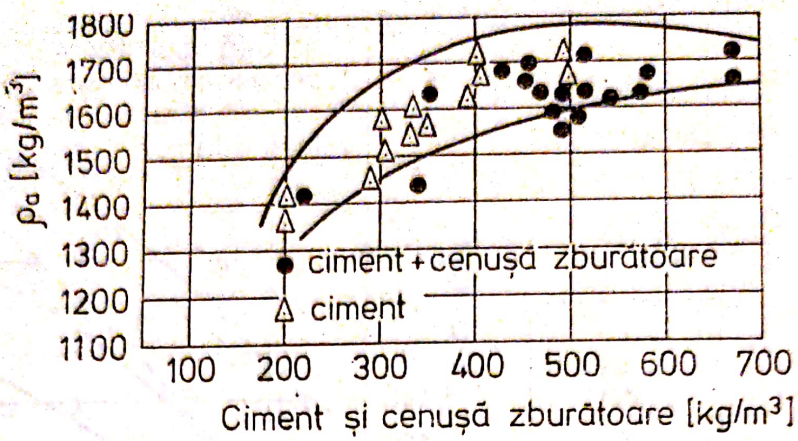


Fig. 8.22

Tabelul 8.8

Marca betonului proiectată	Compoziția betonului, kg/m³				a kg/m³
	Ciment „350"	Cenușă	Agregat	Apă	
140	290 220	— 200	1 000 980	260 280	1 500 1 640
170	320 220	— 200	1 000 960	275 290	1 540 1 650
200	350 280	— 200	990 940	280 295	1 570 1 760
250	400 360	— 150	990 920	285 300	1 630 1 690
300	480 400	— 100	940 920	290 300	1 670 1 680
350	450	—	1 050	290	1 770

Întrucît aceste betoane urmează să se decofreze pentru transfer la vîrste tinere se recomandă cimentul RIM cu 10% cenușă.

În tabelul 8.9 se dau valorile lui R_t în funcție de R_c, de unde rezultă că raportul R_t/R_c scade cu cantitatea de cenușă, fapt ce pune în evidență caracterul mai radus casant prin creșterea deformației plastice.

Este interesant de menționat că s-au obținut betoane de marcă BU 300—400, cu ciment P 350 și dozaje de circa 430 kg/m³. Mărci similare pot fi realizate și prin utilizarea unui ciment cu întărire rapidă de marcă 450 la care se substituie 15% din liant cu cenușă. În această alternativă, concomitent cu cele două efecte, aport hidraulic și microagregat al cenușii, se scontează pe fenomenele de epitaxie și legături de chemosorbție, între agregat și piatra de ciment, cu consecințe dintre cele mai favorabile asupra structurii de rezistență și durabilitate.

Tabelul 8.9

Rezistenţa la compresiune daN/cm²	Rezistenţa la întindere daN/cm²	Rezistenţa la compresiune daN/cm²	Rezistenţa la întindere daN/cm²
20	3,5	140	15,0
30	5,5	170	17,0
50	7,5	200	18,0
70	10,0	250	20,0
90	11,5	300	22,5
110	13,0		

În cazul tratamentelor termice de aburire a betoanelor uşoare cu cenuşă se poate realiza la 24 ore 70% din marcă.

În privinţa betoanelor uşoare cu granulit, mult studiate pe plan mondial, se remarcă o mare variabilitate a proprietăţilor dependente de compoziţie.

S-a dedus că nu este recomandabilă concasarea granulitului, întrucît se distruge pelicula superficială cvasivitroasă care implică atît un consum suplimentar de ciment şi cenuşă pentru umplerea porilor interconectauţi, cît şi riscul fisurabilităţii şi diminuării friabilităţii în timp.

La noi în ţară au fost amplu cercetate betoanele uşoare cu granulit la Cluj-Napoca, Bucureşti, ICPMC etc. [8.47, 8.48, 8.11, 8.49].

Cercetările au fost orientate în direcţia stabilirii caracteristicilor fizico-mecanice şi tehnice atît pe probe de laborator, cît şi pe elemente armate şi precomprimate, folosind compoziţii fără adaos de cenuşă.

Utilizarea cenuşilor ca adaus la prepararea betoanelor uşoare cu granulit din argilă, respectiv cenuşă-argilă s-a efectuat la Filiala INCERC Cluj-Napoca şi în Laboratorul pentru noi materiale şi tehnologii a I.C.B. [8.50, 8.51].

Betoanele cu agregate uşoare din cenuşă de la CTE şi ciment cu sau fără cenuşă au fost studiate de către INCERC Bucureşti şi Filiala INCERC Cluj-Napoca (v. tabelul 8.5).

Granulitul utilizat în agregatele uşoare din cenuşă de la CTE sau subprodus silicios a fost realizat la ICPMC [8.49].

În acest domeniu, Polonia dispune de cercetări mai avansate, experimentînd industrial betoane uşoare cu agregate din cenuşi de la CTE, atît pentru betoane simple, cît şi armate [8.41].

În tabelul 8.10 se prezintă, în corelaţie cu compoziţia, principalele caracteristici ale betoanelor respective. Rezultă şansa obţinerii de mărci BU 200 — Bu 300 cu $\rho_b = 1\,400 \ldots 1\,600$ kg/m³ şi dozaje de ciment de 300—400 kg/m³.

Aceste rezultate situează agregatele sinterizate din cenuşă de la CTE în gama agregatelor cu performanţe superioare, similare celor de tip granulit etc.

Studii vaste privind fabricarea şi utilizarea în betoane a agregatelor din cenuşi sinterizate au fost efectuate de firma Lytag [8.53, 8.54]. Se remarcă posibilitatea realizării lor cu R_c de circa 45 daN/cm² cu dotzaj de ciment de 400 pînă la 430 kg/m³ (tabelul 8.11).

Tabelul 8.10

Conţinutul sorturilor de agregat		Compoziţia betonului, kg/m³			τ_{su} kg/m³	R_{28} kgf/cm²
		agregat	ciment „350"	apă		
4—10	100%	800 790 780	200 250 300	155 160 165	1110 1120 1200	45 54 57
10—20	100%	810 810 780	200 250 300	140 142 150	1020 1160 1190	30 44 51
0—4 4—10 10—20	30% 35% 35%	970 970 980	200 300 400	217 223 237	1300 1420 1560	97 157 204
0—4 4—10 10—20	50% 25% 25%	1025 1020 1030	200 300 400	239 230 245	1355 1460 1600	100 186 280

Tabelul 8.11

Structura betonului	Conţinut de ciment, kg/m³	ρ_j kg/m³	R_{28}, daN/cm²
Macroporoasă	130	970	42
Macroporoasă	170	1020	63
Semicompactă	142	1280	70
Semicompactă	225	1330	176
Compactă	410	1470	303
Compactă (cu adaos de nisip natural)	370	1710	338
Compactă (cu adaos de nisip natural)	490	1730	423

Aceste mărci permit folosirea agregatelor din cenuşă de CTE în domeniul betoanelor precomprimate cu multiple aplicaţii şi avantaje tehnico-economice.

Studiile efectuate în URSS [8.54] au permis să se realizeze betoane de marcă „350" cu gramulit, keramzit şi lianţi din ciment cu cenuşă obţinînd proprietăţi acceptabile ($R_c = 400$, $E_d = 150 \cdot 10^3$, $\lambda = 0{,}5$, $\rho_b = 1\,700$) (fig. 8.23).

Ţinînd seama de efectul hidraulic lent al cenuşii asupra evoluţiei rezistenţelor la 28 de zile, caracteristicile respective nu pot fi considerate ca valori standard ale betoanelor, întrucît nu valorifică potenţialul hidraulic integral determinînd obţinerea de cantităţi medii.

La betoanele uşoare cu cenuşă, conductivitatea termică depinde de mai mulţi parametri dintre care rolul esenţial îl prezintă porozitatea. În fig. 8.24 se dau valorile coeficientului ρ_a pentru o gamă de betoane uşoare, cu şi

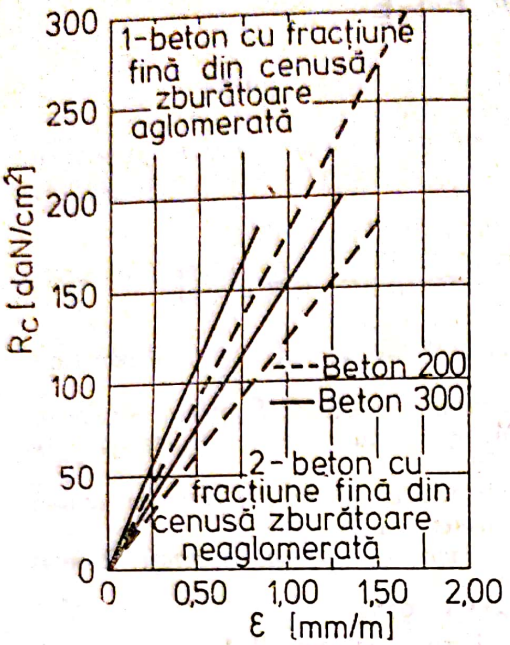


Fig. 8.23

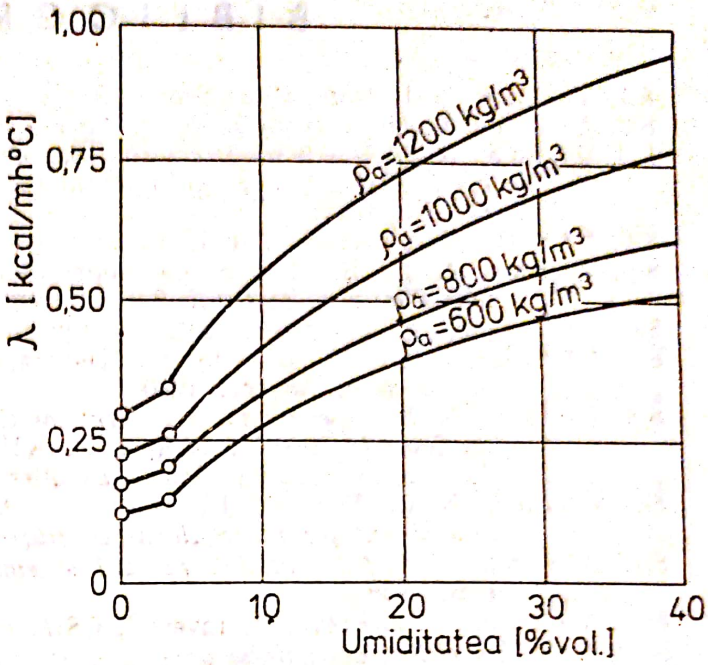


Fig. 8.24

fără cenuşi. Se sesizează faptul că, pentru acelaşi tip de beton uşor, adaosul de cenuşă poate avea efecte contraditctorii, în următoarele alternative:

— cenuşa acţionează chimic; se măreşte cantitarea de geluri care diminuează valoarea betonului, implicit volumul porilor capilari care acţionează prin creşterea lui. Efectul final va fi rezultanta celor două acţiuni contrare;

— cenuşa acţionează fizic, avînd o structură preponderent sticloasă, în raport cu nisipul cuarţos pe care îl substituie, scade. La cantităţi mari de cenuşă creşte concomitent cu porozitatea capilară (v. 8).

Betoanele uşoare cu agregate sinterizate din cenuşă sau alte materiale cu ciment portland sau cimenturi mixte, inclusiv cu cenuşă, au luat o mare dezvoltare. Trebuie reconsiderată poziţia proiecătării şi utilizării ineficiente.

Avînd în vedere situaţia energetică mondială, reflectată în special prin criza de energie care implică o nouă strategie ştiinţifică axată pe substituirea materialelor energo-intensive şi a proceselor tehnologice mari consumatoare de energie, în cadrul Laboratorului pentru noi materiale şi procedee a I.C.B. s-a studiat înlocuirea totală a cimentului cu subproduse active hidraulice şi întărirea prin surse energetice neconvenţionale în concordanţă cu specificul zonelor geogrefice unde se vor aplica.

Noile compoziţii ale betoanelor fără ciment, procedeele de întărire, inclusiv de creare a unui nou beton celular, a armării cu fire şi fibre din sticlă şi a utilizării impregnării cu deşeuri din monomeri superpolimerizaţi în CIF şi UIF reprezintă soluţii de anvergură ştiinţifică şi aplicativă, care pot crea României o prioritate mondială pentru export de tehnologii şi materiale speciale cu aport de valută.

BIBLIOGRAFIE

8.1. Voina, N. I. *Materiale de construcţii*, Bucureşti, Editura tehnică, 1974.
8.2. Asinel, L. *Los cenzanos volantes y ons aplicaciones*, Madrid, 1970.
8.3. Voina, N. I. *Aspecte ale structurii pastei de ciment în funcţie de modul de punere în operă şi de compoziţia mineralogică a cimentului*. Studii şi Cercetări, seria Chimie, nr. 3/4, 1963.
8.4. * * * IV International Ash Utilization Symposium, St. Louis, 1976.
8.5. Voina, N. I., Budu, S. *Executarea de betoane cu adaos de cenuşă pentru lucrări hidrotehnice pe şantierul Băbeni*, Referate ICB—ISPH, 1979—1980.
8.6. Jarrige, A. *Les cendres volantes*, Eyrolles, Paris, 1971.
8.7. * * * Economic Commission for Europe-Symposium on the Use of Ash in Production of Concrete, Ankara, 1980.
8.8. Voina, N. I. *Experimental Investigations Concerning the Use of Synthetic Resius in the Concrete Technique of Romania*, RILEM, Symposium, Les résines de synthése dans la construction, Paris, Eyrolles, 1970.
8.9. Voina, N. I., Robu, I., Balica, V. *Utilizarea dalelor din beton cu cenuşă fără ciment pentru regularizarea rîurilor*. Referat ICB, 1980.
8.10. Voina, N. I. *Noi materiale pe bază de cenuşă şi monomeri superpolimerizaţi*. Referat ICB, 1978.
8.11. Voina, N. I. Brevet de invenţii, OSIM nr. 81156/1975.
8.12. * * * *Les résines de synthése dans la construction*, Paris, Eyrolles, 1970.
8.13. Von Schultz, H. W. Kunstoffe 47/604, 1957.
8.14. Geist, I. M., ş.a. Ind. Eng. Chem. 45/759, 1957.
8.15. Voina, N. I., Avram, C., Mîrşu, O. *Le beton avec le plus haut resistance obtenue pour revibration*. Rapport congr. FIP., Paris, 1966.
8.16. Voina, N. I. Fresh concrete Symposium of Leeds, 1973.
8.17. Voina, N. I., ş.a. *Studii privind iradierea cu raze infraroşii pentru îmbunătăţirea calităţii betoanelor cu acetat de polivinil*. Revista construcţiilor şi a materialelor de construcţii, nr. 10, Bucureşti, 1965.
8.18. Voina, N. I., Robu, I. ş.a. *Concrete Production Withaut cement, Structures, properties, applications*. În curs de publicare.
8.19. Voina, N. I., Velica, P. ş.a. *Acţiunea agresivă a dibutilftalatului asupra betoanelor*. Revista construcţiilor şi a materialelor de construcţii nr. 8, 1966.
8.20. Voina, N. I., Olteanu, C. *Ameliorarea durabilităţii betoanelor cu adaos de cenuşă*. Sesiunea de comunicări ştiinţifice, ICB, Bucureşti, 1979.
8.21. Budu, S. Teză doctorat Institutul Politehnic Bucureşti, 1980.
8.22. Butt, I. M., Topilski, G. V., Kozlov, U. V. Materiale de construcţii, IV, 1943.
8.23. Andrieş, S., Stănescu, A. Materiaux et Construction, 39, 1975.
8.24. Voina, N. I., Budu, S. *Betoane cu cenuşă cu adaos de polimeri*, Referat ICB—ISPH, 1980.
8.25. Auskern, A., Horn, W. *Polymer — impregnated concrete as a composite Material American Concrete Institute*, Detroit Publication, SP-40, 1973.
8.26. Manning, D. G., Hope, B. B. *The Effect of Porosity on the Compresive Shength and Elastic Modulus of Polymerimpregnated concrete*, London, Cement and Concrete Research, Nr. 1/1979.
8.27. Kukarka, L. E.A. I. *Process Techniques for Producing Polymerimpregnated concrete*, ACI, Detroit Publication SP-40, 1973.
8.28. Avram, C., Bob, C. *Noi tipuri de betoane speciale*. Editura tehnică, Bucureşti, 1980.
8.29. Roşu, M., Bob, C., Avram, C. *Tehnologia de obţinere şi unele proprietăţi ale betoanelor impregnate şi polimerizate*. Conferinţa a VIII-a de betoane, Vol. II, Cluj-Napoca, 1976.
8.30. Voina, N. I. *Procedeu de impregnare şi superpolimerizare a betoanelor din cenuşi cu deşeuri de macromeri*. Propuneri de invenţii, OSIM, 1981.
8.31. Dikean, I., Kukarka, L., Berkstron, I., Strinberg, M. *Polymerisation Makes Tanyher Concrete*, Journal ACI, 1969.

Scanned with OKEN Scanner

9

PRODUSE ŞI PREFABRICATE DIN BETON DE CENUŞĂ DE LA CTE, FĂRĂ CIMENT

9.1. CONSIDERAŢII GENERALE

În Laboratorul pentru noi materiale şi tehnologii ICB, în perioada 1973—1980 s-au cerceatat şi experimentat pînă în fază semiindustrială mai multe procedee de obţinere de produse şi prefabricate din beton fără ciment pe bază de cenuşă sau alte materiale cu activitate hidraulică similară (şlamuri, sterile, tufuri, zguri, etc.) brevetate în ţară [9.1, 9.2, 9.3, 9.4] şi străinătate [9.5, 9.6, 9.7, 9.8].

Sînt cunoscute tehnologiile actuale care valorifică cenuşa pentru obţinerea de produse din b.c.a., folosind lianţi de tipul ciment — var (variantele Hebel), respectiv var-ciment (variantele Ytong). Aceste tehnologii prezintă o serie de dezavantaje care le diminuează competivitatea în comparaţie cu procedele brevetate de noi.

Dintre dezavantajele procedeelor de obţinere a b.c.a., se menţionează:

— consumatoare mari de energie (energo-intensive), atît prin utilizarea de ciment şi var la dozaje ridicate, cît mai ales prin întărirea exclusiv prin autoclavizare;

— complexitatea fazelor tehnologice, implicînd investiţii şi spaţii mari necesare amplasării de utilaje şi aparatură din import;

— durata mare şi pretenţiaosă a ciclului tehnologic;

— gama de produse şi prefabricate posedă caracteristici fizico-mecanice limitate, care nu sînt în concordanţă cu consumurile de energie şi materiale înglobate, fapt ce limitează atît domeniile de utilizare, cît şi eficienţa tehnico-economică.

Avînd în vedere aceste dezavantaje ale tehnologiilor respective, cît şi faptul că provin din import, pe baza cercetărilor noastre au fost concepute şi experimentate noi procedee care fac obiectul prezentului capitol.

Betoanele fără ciment au fost fabricate şi utilizate empiric încă din timpul romanilor, fiind bazate pe lianţi aerieni, respectiv cimentul roman cu adaosuri hidraulice (tufuri vulcanice, argile arse etc.). Impedimentele legate de imposibilitatea asigurării unei întăriri rapide, conjugate cu proprietăţile fizico-mecanice modeste, cu aplicabilitate limitată, nu au permis extinderea acestor betoane.

Un progres considerabil s-a făcut în acest domeniu în deceniul al patrulea al secolului nostru cînd, în URSS, Anglia, Polonia etc. s-au perfecţionat unele

Scanned with OKEN Scanner

tehnologii de obţinere a b.c.a. din cenuşi cu ciment sau ciment şi var [9.9, 9.10, 9.11, 9.12].

Suplimentar, dezavantajelor menţionate ale acestor tehnologii li se mai adaugă unele proprietăţi modeste ale produselor şi prefabricatelor din b.c.a.

— rezistenţe mecanice inferioare în raport cu consumurile de ciment — var şi de energie înglobate;

— comportarea nesatisfăcătoare la gelivitate, permeabilitate, coroziune, solicitări dinamice etc.;

— imposibilitatea armării cu fibre de sticlă obişnuită, dat fiind $pH > 10$ al materialelor compozite;

— o tehnicitate ridicată în fabricaţie şi execuţie.

În paralel cu dezvoltarea a b.c.a. s-au mai experimentat şi produse de tip silico-calcare şi alsică [9.13], dar fiecare din aceste tehnologiiprezintă unele dezavantaje şi anume:

— produsele silico-calcare se obţin dintr-un amestec de nisip şi var prin autoclavizare, fiind energo-intensive şi cu durabilitate limitată;

— produsele alsica se fabrică din cenuşă şi ciment-var, tot prin autoclavizare; sînt, de asemenea, energo-intensive, cu proprietăţi de rezistenţă inferioare şi durabilitate scăzută.

Tehnologiile actuale în vederea obţinerii de betoane din cenuşi utilizează ciment-var sau var-ciment, întărirea prin autoclavizare, fiind energo-intensive, cu posibilităţi restrînse în diversificarea tipurilor de produse şi prefabricate. Dezavantajele menţionate mai sus s-au reflectat într-un regres al producţiei atît în ţară cît şi pe plan mondial.

Avînd în vedere ansamblul dezavantajelor tehnologiilor şi produselor b.c.a., silico-calcare şi alsica şi tendinţele de valorificare superioare a subproduselor industriale, implicit de promovare a unor procedee eficiente, în cadrul Laboratorului pentru noi materiale şi tehnologii s-au studiat mai multe metode de obţinere a unei game diverse de produse şi prefabricate simple şi armate din beton de cenuşă fără ciment, întărite cu surse neconvenţionale de energie.

9.2. PROCEDEUL DE OBŢINERE A PRODUSELOR ŞI PREFABRICATELOR DIN BETON FĂRĂ CIMENT PE EFECTE CONVERGENTE (VOINA)

9.2.1. Bazele teoretice ale procedeului

Procedeul exploatează simultaneitatea a trei efecte convergente de declanşare şi evoluţie a reacţiilor dintre compuşii oxidici şi mineralogici ai cenuşilor (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CAS_2, CA, CS, melite etc.) şi substanţele bazice (CaO, BaO etc.) cu efect activant. Pentru amplificarea efectului de activare, în special în primele zile, se preconizează utilizarea de electroliţi accelerator- ($CaCl_2$, CaF_2, Ha_2SiO_3, $CaCO_3$, NaOH, HCl etc.). Sub efectul multiplu şi coni vergent al tratării în cîmpuri de înaltă frecvenţă (CIF) a cenuşilor activate

bazic, cu sau fără electroliți, se creează condițiile cinetice și termodinamice pentru formarea de compuși mineralogici analogi cu cei rezultați la hidratarea cimentului portland (fig. 9.1 *a, b, c*).

În cap. 3 și 4 au fost studiate în detaliu atît sistemele specifice întăririi lianților cu cenușă, cît și cu cenușă activată cu var, precum și procesele fizico-chimice care stau la baza formării structurii de rezistență și durabilitate ale produselor din cenușă fără ciment. S-a stabilit că cenușile de la CTE sînt constituite din faze cripto și microcristaline (vitroase) predominante (60—85%) și din componenți cristalini (15—40%). Faza vitroasă dispune de o capacitate reactivă mult superioară în raport cu SiO_2 și alți componenți cristalini.

Datorită legăturilor puternice ale SiO_2 și silicaților vitroși, solubilitatea acestora în apă și soluții bazice la temperatură normală este redusă și nu poate constitui un indice exploatabil în practică. Pentru a valorifica potențialul liant al componenților vitroși, s-au cercetat efectele convergente ale polarizării de orientare și indusă, inclusiv ale temperaturii generate de CIF asupra creșterii solubilității.

În faza inițială, hidroliza se declanșează pe suprafața SiO_2, viteza de reacție fiind în dependență cu mai mulți parametri ca: defecte de structură, suprafață specifică, *p*H-ul soluției, temperatură etc.

Mecanismul solubilizării în apă a SiO_2 preponderent în cenușă a fost descris la 3§1, unde s-a dedus că în final se obțin acizii polisilicici de tipul:

$$\begin{array}{c} OH \\ HO-Si- \\ OH \end{array} \left[\begin{array}{c} OH \\ O-Si- \\ OH \end{array} \right]_n \begin{array}{c} OH \\ -O-Si-OH \\ OH \end{array}$$

care pot fi considerați ca sisteme coloide polidisperse.

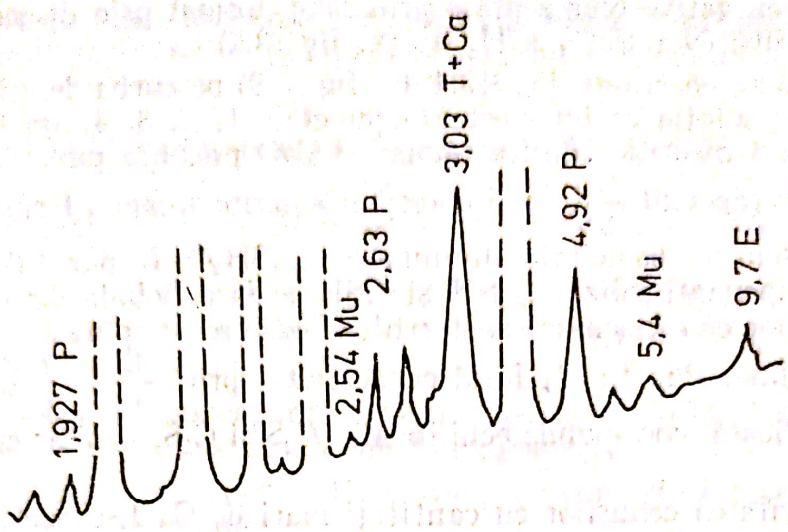
Sistemele polidisperse ale acizilor polisilicici $[xSiO_2(OH)_n]$ înconjurate de pelicule de apă dispun de o mare mobilitate, cu precădere în condițiile tratării în CIF, fiind caracterizate printr-o mare capacitate de absorbție și reacție cu $Ca(OH)_2$ și (Ca^{2+}).

Cenușile de la CTE, conform procedeului nostru, își măresc considerabil activitatea hidraulică prin tratarea în CIF (v. 4§3), ca rezultat al polarizării, ciocnirilor elastice, creșterii *p*H-ului, temperaturii etc. Această activare este esențială pentru utilizarea cenușilor și a altor adaosuri hidraulice cu proprietăți similare în vederea obținerii de produse și prefabricate din beton fără ciment prin tratare în CIF.

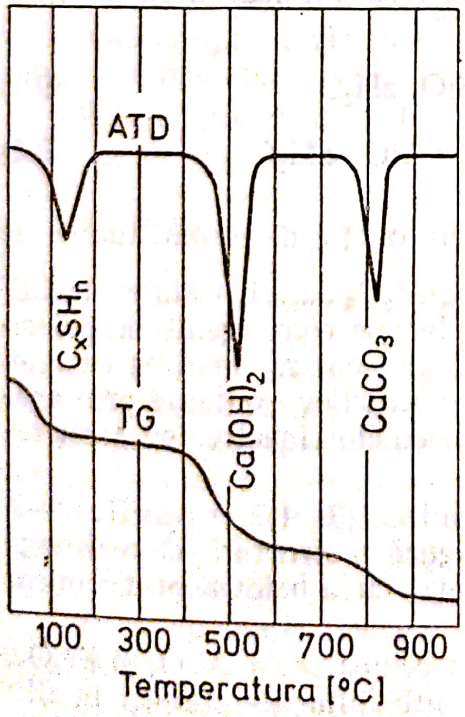
În elaborarea bazelor teoretice ale procedeului, s-au aprofundat reacțiile posibile în diverse sisteme ternare și cuaternare în care se înscriu cenușile activate (v. 3 4, 5).

Reacțiile chimice în sistemul $CaO—SiO_2—H_2O$ implică un anumit grad de complexitate determinat de procesele de hidratare — hidroliză — întărire soldate cu geneza fazelor cristaline și gelice aprofundate în 3§4.

Apariția fazelor gelice este rezultatul legăturilor de chemiosorbție și ionice dintre particulele încărcate electropozitiv în care predomină ioni de Ca^{2+}


1,927 P
2,54 Mu
2,63 P
3,03 T+Ca
4,92 P
5,4 Mu
9,7 E

a


ATD
TG
C_xSH_n
$Ca(OH)_2$
$CaCO_3$
100
300
500
700
900
Temperatura [°C]

b

c

Fig. 9.1

și cele electronegative reprezentate prin SiO_4^{4-} format prin disocierea parțială a acizilor polisilicici $(SiO_2\ x\ H_2O)_n$ (v. fig. 3.2).

După cum s-a arătat în 3§3.4 (v. fig. 3.9) pe curba de echilibru dintre faza solidă și soluția ce intersectează punctele 1, 2, 3, 4, un interes aparte pentru cinetica reacțiilor dintre cenușă și CaO prezintă punctele 1, 2, 3, 4. În punctul 2, raportul $\frac{C}{S} = 0{,}5$ corespunde termodinamic formării hidrosilicaților de calciu de bazicitate diminuată $C_{0,5}SH_2O$. În punctul 2 coexistă în echilibru componenți solizi $C_{0,5}SH$ și CSH cu faza lichidă din care prin apariția germenilor de condensare se dezvoltă fazele solide pînă la sistemele gelice sau cristaline. Punctul 1, fiind caracterizat prin $\frac{C}{S} = \frac{2}{1} = \frac{3}{1}$, avînd o bazicitate ridicată, corespunde echilibrului C_2S și C_3S, similar cu cei prezenți în ciment.

În activitatea cenușilor cu cantități mari de CaO se poate atinge aceste raporturi, întrucît SiO_2 activ din cenuși crește prin efectele convergente ale CIF la circa 15% din total de 45—55%. Atingerea stadilior C_2S și C_3S este influentă și neavenită din două puncte de vedere:

— imposibilitatea realizării rezistențelor mecanice maxime la depășirea dozajelor optime de var din cauza rămînerii unei cantități mari de $Ca(OH)_2$ nelegat și care în timp se carbonatează cu consecințele negative cunoscute asupra rezistențelor și durabilității;

— ineficiența tehnico-economică prin consum ridicat de $CaOH_2$ (material energo-intensiv).

Prin activarea în CIF, reacțiile principale care implică formarea structurii de rezistență sînt:

$$x\mathrm{CaO} + y\mathrm{SiO_2} + z\mathrm{H_2O} \rightarrow x\mathrm{CaO}\ y\mathrm{SiO_2}\ z\mathrm{H_2O} \tag{9.1}$$

$$x'\mathrm{CaO} + y'\mathrm{Al_2O_3} + \mathrm{H_2O} \rightarrow x'\mathrm{CaO}\ y'\mathrm{AlO_3}\ z'\mathrm{H_2O} \tag{9.2}$$

Raporturile dintre $\frac{x}{y}$, $\frac{x'}{y'}$ sînt variabile în funcție de o multitudine de factori, ca de exemplu: cantitatea de CaO, SiO_2, Al_2O_3 activi, tratarea în CIF care modifică cinetica reacțiilor chimice prin efectele convergente de polarizare complexă, de orientare, inducție ionică și moleculară, mărirea energiei interne care amplifică numărul și intensitatea ciocnirilor excitante prin apariția legăturilor ioni-dipoli și dipol-dipol a moleculelor inactive cu accelerarea gradului de hidratare și întărire.

În aceste circumstanțe x, x' ating valori între 1,3—1,7, respectiv 2—3, cu formare de C_xSH_n și C_2AH_8, C_3AH_6, care asigură o structură de rezistență și durabilitate analoagă structural și compozițional cu a betoanelor de ciment (fig. 9.1).

Avînd în vedere prezența în compoziție a cenușilor: a Al_2O_3 și Fe_2O_3, formarea componenților mineralogici hidratați sub influența tratării în CIF este mai complexă. În acest context cinetic în sistemele $CaO—SiO_2—H_2O$, $CaO—Al_2O_3—H_2O$, $CaO—Fe_2O_3—H_2O$, $CaO—SiO_2—Al_2O_3—H_2O$ etc., sub

efectul tratării în CIF, aşa cum s-a arătat [9.14] se formează soluţii complexe cu proprietăţi de rezistenţă mecanică şi chimică deosebite de tipul hidrogranaţilor.

$$\begin{array}{ccc} 3\ CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6\ H_2O & \times & 3\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ H_2O \\ | & & | \\ 5\ CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3\ SiO_2 & & 3\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\ SiO_2 \end{array}$$

Cercetările [9.17] şi ale noastre [3.14, 9.15] au evidenţiat faptul că rezistenţele mecanice, chimice, gelivitatea etc. ale granaţilor sînt în esenţă determinate de aditivitatea a doi factori:

— includerea componenţilor sensibili C_3AH_6 şi C_3FH_6 într-o structură rigidă furnizată de soluţiile solide de hidrogranaţi;

— substituirea grupărilor OH^- cu SiO_4^{4-} cu consecinţe favorabile asupra proprietăţilor fizice şi chimice.

Formarea seriilor de hidrogranaţi se accelerează prin tratare în CIF datorită creşterii vitezei de difuzie a reactanţilor şi măririi amplitudinilor de vibrare a ionilor, moleculelor în noile condiţii cinetice.

Formarea hidrogranaţilor în betoanele din cenuşă activată cu CaO în cantităţi mult sporite faţă de betoanele din ciment sub efectul complex al CIF, se reflectă pozitiv asupra proprietăţilor generale (v. fig. 9.13) ale acestor betoane ca rezultat al legării compuşilor indezirabili C_3AH_6 şi C_3FH_6 şi a substituirii oxidrililor OH^- cu grupări tetraedice SiO_4^{4-} prin formarea seriilor izomorfe de hidrogranaţi.

Teoria şi practica (v. 7§) explică efectele negative ale adaosului mare de cenuşă asupra rezistenţelor mecanice, permeabilităţii, gelivităţii, coroziunii chimice etc.

Pentru procedeul nostru [9.16], această problemă nu se pune, întrucît structura de rezistenţă este rezultanta conlucrării matricei cenuşii fine activator, iar cea grosieră cu funcţie de agregat. În consecinţă, în tehnologia noastră cenuşa are efectiv şi integral un rol dublu: de componentă activă (liant) şi de agregat. Acest dublu rol al cenuşii este foarte important din punct de vedere economic, întrucît substituie integral atît cimentul, cît şi agregatul uşor (granulit), care revin la preţuri mult superioare fiind şi energo-intensive. Datorită efectului convergent al polarizării moleculare şi de orientare (fig. 9.2), a polarizării de inducţie (fig. 9.3), a ciocnirilor intensive urmate de transformările moleculelor în ioni (fig. 9.4) şi schimbării alternative şi rapide a sarcinilor electrice ale cîmpului (fig. 9.2) reacţiile ce stau la baza formării compuşilor hidrataţi gelici şi cristalini similari cu cei din ciment (v. fig. 9.1) se desfăşoară după alte mecanisme decît cele cunoscute în cinetica clasică.

După ipotezele noastre reacţiile se pot produce prin trei mecanisme convergente:

— dizolvarea SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 în soluţie bazică de $Ca(OH)_2$ concentrată, atît prin mărirea solubilităţii, cît şi prin accelerarea reacţiilor, datorită ciocnirilor şi ruperilor de pe granule a produşilor de reacţie care frînează vi

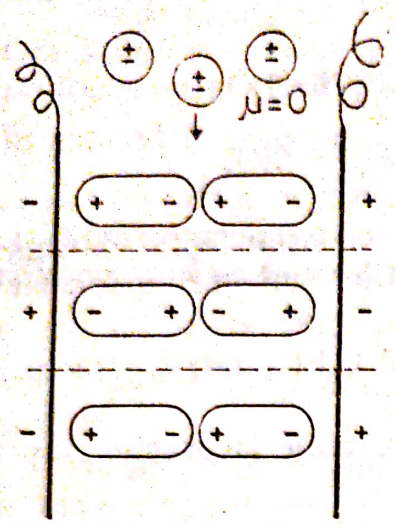


Fig. 9.2

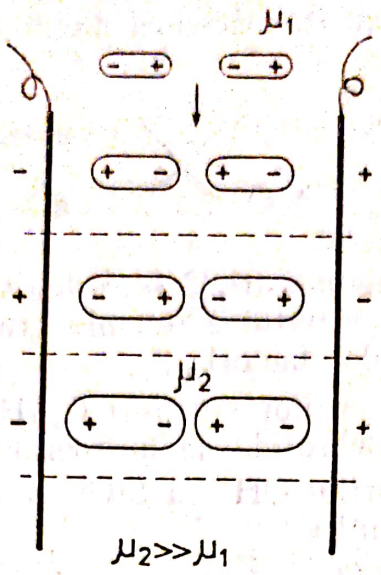


Fig. 9.3

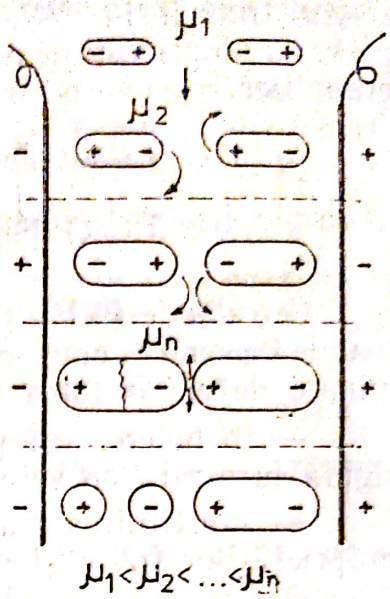


Fig. 9.4

teza proceselor prin micşorarea difuziei. În urma ciocnirilor intense, amplificate şi accelerate în CIF, au loc reacţii de formare a hidrocomponenţilor de calciu CSH, CAH, şi CFH;

— difuzia şi reacţiile în stare solidă sau cvasicristalină a $Ca(OH)_2$ şi a SiO_2, ca urmare a măririi polarizării moleculare şi ionice, precum şi a rotirilor sub efectul alternativ al CIF, cu posibilităţi de ciocnire multiplă, generînd efecte complexe: aderenţa reactanţelor, ruperea structurilor gelice incipiente a produşilor de reacţie care frînează în cinetica obişnuită procesului de hidratare, salturile mari ale particulelor după alte frecvenţe şi amplitudini cunoscute de la difuzia chimică;

— fenomene de chemosorbţie; granulele de cenuşă sînt încărcate electronegativ datorită conţinutului ridicat în SiO_2 şi acizi silicici se absorb pe suprafaţa lor cationi de Ca^{2+}, determinînd formarea hidrosilicaţilor şi hidroaluminaţilor de calciu după schemă:

$$y(\text{—Si—OH}) + xCa(OH)_2 \rightarrow xCaO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O + aq \qquad (9.3)$$

$$y'(\text{—Al—OH}) + x'Ca(OH)_2 \rightarrow x'CaO \cdot y'Al_2O_3 \cdot z'H_2O + aq \qquad (9.4)$$

care contribuie la formarea structurilor de rezistenţă şi durabilitate.

În final, cationii de Ca^{2-} se chemosorb pe suprafaţa SiO_2, deoarece constanta de disociere a hidrasilicatului rezultat este mai redusă decît a $Ca(OH)_2$.

În consecinţă, în prezenţa $Ca(OH)_2$ se măreşte *p*H-ul soluţiei, iar solubilitatea SiO_2 din cenuşă creşte (v. fig. 3.4) sub influenţa efectului convergent polarităţii complexe şi temperaturii.

În aceste condiţii, reacţiile dintre CaO, SiO_2, Al_2O_3 şi Fe_2O_3 sînt accelerate, formîndu-se CSH, CAH, CAF şi soluţii solide de hidrogranaţi. Pelicule le iniţial gelice ale acestor compuşi, care frînează difuzia reactanţilor pentru continuitatea reacţiilor, se rup de pe circumferinţa acestora continuu, fiind

încărcate electric şi sub efectul alternativ al CIF, difuzează cu viteze mari în masa sistemului, creînd condiţii favorabile reactanţilor să intre din nou în contact direct. Aceste contacte directe generează două efecte aditive:

— accelerarea vitezei de reacţie;

— adîncirea reacţiei spre interiorul granulelor printr-un mecanism de difuzie încă neelucidat al cărui model o să-l propunem în continuare.

9.2.2. Difuziunea sub efectul CIF

În fig. 9.2 s-au reprezentat efectele de polarizare, de orientare şi de inducţie sub acţiunea unui cîmp electric. Este normal ca mecanismele de reacţie să devină mai complexe sub efectul cîmpului alternativ de înaltă frecvenţă, care imprimă o mobilitate accelerată a moleculelor, atomilor şi ionilor.

Întrucît modelele de lucru cele mai reprezentative, după opinia noastră, pentru reacţiile în CIF sînt guvernate de o serie de factori dintre care un rol determinant îl au procesele difuzie, ciocnirile de mare energie elastice şi cvasielastice (elastico-plastice) etc., se va încerca elucidarea acestora atît prin prisma principiilor cineticii actuale bazate pe efectele temperaturii şi presiunii, cît şi prin elaborarea unor ipoteze pentru fundamentarea unei noi cinetici sub efectul CIF.

Se ştie că difuzia poate fi concepută ca un fenomen de deplasare eterogenă a particulelor (atomi, ioni, molecule) sub efectul energiei cinetice, aradientelor de concentraţie sau efectul potenţialului cinetic.

Difuzia în cristale sau în medii foarte vîscoase se poate produce prin salturi cvasisimultane elementare, după mecanismul din fig. 9.5.

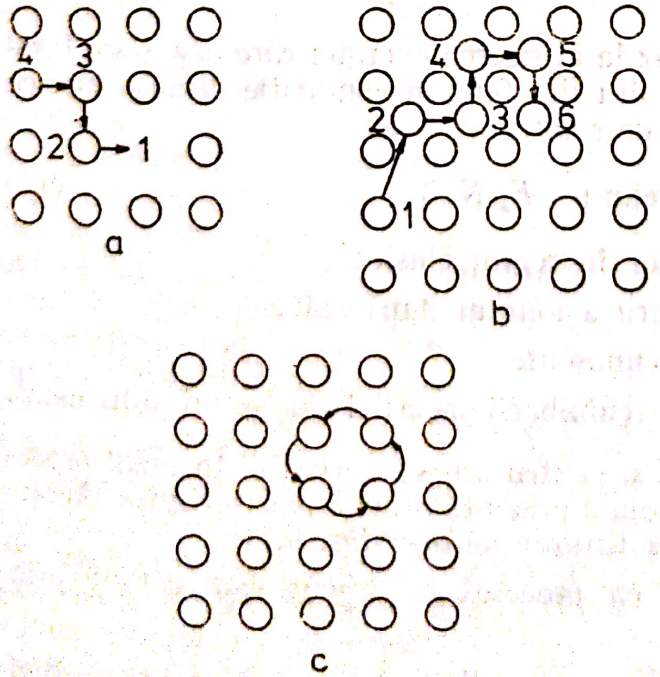


Fig. 9.5

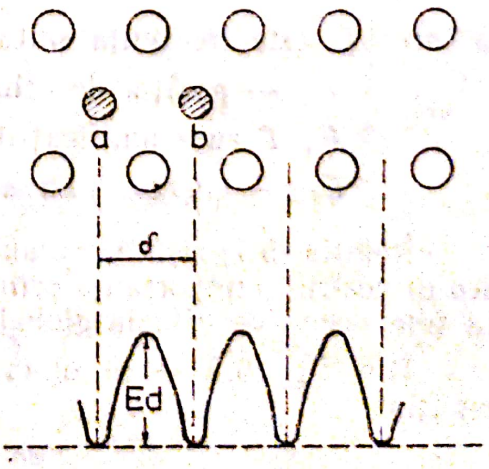


Fig. 9.6

Procesele difuziunii în ipoteza defecte.or structurale pot fi concepute ca evoluînd după schema din fig. 9.6. Pentru ca un ion sau atom să fie adus în stare de difuzie prin deplasarea vacanţelor este necesar să atingă un nivel de energie care să depăşească bariera de potenţial (fig. 9.6). După cum rezultă din fig. 9.6, ionii şi atomii se deplasează din 1 parcurgînd distanţa d în timpul t de unde se deduce că viteza de difuzie este

$$V_d = \frac{d}{t} = \frac{d}{t_0} \exp\left(-E_d/KT\right) \tag{9.5}$$

unde: E_d — valoarea energiei de activare;
K — constanta lui Bolzman.

În cinetica clasică, timpul necesar pentru atingerea acestui nivel este dat de relaţia:

$$t = f_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{K \cdot T}\right) \tag{9.6}$$

în care: t este timpul mediu necesar pentru ca atomul sau molecula să atingă nivelul de energie necesar;
f_0 — inversul frecvenţei oscilaţiei atomului sau moleculei;
K şi T au semnificaţiile din relaţia (9.5).

În structura cenuşilor există un mare număr de ioni interstiţiali care, din poziţia de echilibru, pentru a ajunge în contact cu alţi ioni în vederea interacţiei chimice este necesară difuzia reprezentată prin aşa-zisa „schimbare de poziţie".

Difuzia se produce în acest caz la atingerea energiei care depăşeşte bariera de potenţial după mecanismul din fig. 9.6. În condiţiile difuziei clasice frecvenţa salturilor este guvernată de relaţia:

$$f_S = n \cdot f \cdot \exp\left(-E_d/KT\right) \tag{9.7}$$

în care: f_S este frecvenţa salturilor în regim clasic;
n — poziţia de echilibru a ionului după salt;
K, T au s mnificaţiile cunos ute;
E_d — energia necesară schimbării poziţiei în saltul difuzional.

Relaţia (9.7) rămîne valabilă şi pentru această situaţie. În cazul procedeului nostru, o importanţă primordială prezintă difuzia macroscopică. Aceasta ţine seama de difuzia globală a tuturor ionilor (fig. 9.7).

Din fig. 9.7 se se observă că procesul de difuzie este definit prin ecuaţia:

$$\frac{dn}{dt} = (C_x - C_y)\,\frac{V}{2} \tag{9.8}$$

în care: dn este numărul particulelor globale care difuzează prin unitatea de suprafață, în mol/m²;

dt — timpul de difuziune;

$C_x - C_y = dl$ — concentrația de la stratul 1 la stratul 2 spre care se produce difuziunea;

V — viteza de deplasare a ionilor.

Ecuația difuziunii globale se mai poate scrie:

$$D = D_0 \exp(-q/RT) \tag{9.9}$$

sau:

$$\frac{dn}{dt} = -D\frac{dc}{dx}$$

(dx — distanța dintre particulele care difuzează).

Toate aceste mecanisme de difuziune a ionilor și vacanțelor în condițiile cinetice clasice se produc sub efectul temperaturii și presiunii.

Este rațional să admitem că sub influența tratării în CIF și efectul polarizării multiple, corelate cu alternanța sarcinilor cîmpului, mecanismul difuziunii se modifică substanțial, întrucît, pe lîngă temperatură, un rol esențial revine atracției electrostatice între ionii de semn contrar, respectiv între moleculele polare (bipoli) care se pot scinda în ioni.

În această alternativă se produc salturi considerabile ale particulelor care măresc vitezele de difuziune urmate de ciocniri cu mari energii care accelerează atît vitezele de reacție, cît și reactivarea unor molecule inerte în condiții normale, permițînd atingerea energiei de activare într-un timp foarte scurt concomitent cu creșterea masei produșilor de reacție.

De asemenea, coeficienții de difuziune devin mai mari iar tetraedrii SiO_4^{4-} și octaedrii AlO_6^{9-} au șansa de a se ciocni la intervale foarte scurte de timp cu cationi de Ca^{2+}. Suplimentar, vitezele de difuziune în sistemul cenușă-activator-apă sînt favorizate și de vîscozitatea diminuată față de difuzia globală a ionilor în solide sau lichide vîscoase.

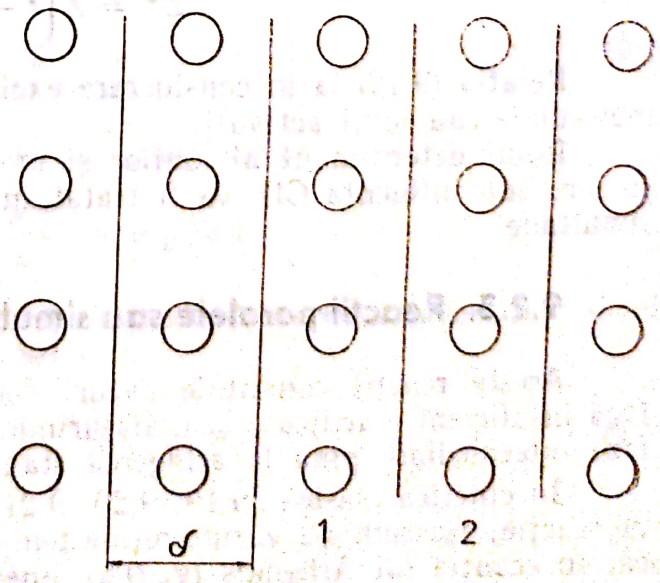


Fig. 9.7

După părerea noastră difuzia în sistemul cenușă-activatori-apă este considerabil influențată de mobilitatea ionilor de bază și a ionilor secundari, iar ecuațiile difuziunii stabilite de Fick sînt valabile și la topituri și lichide.

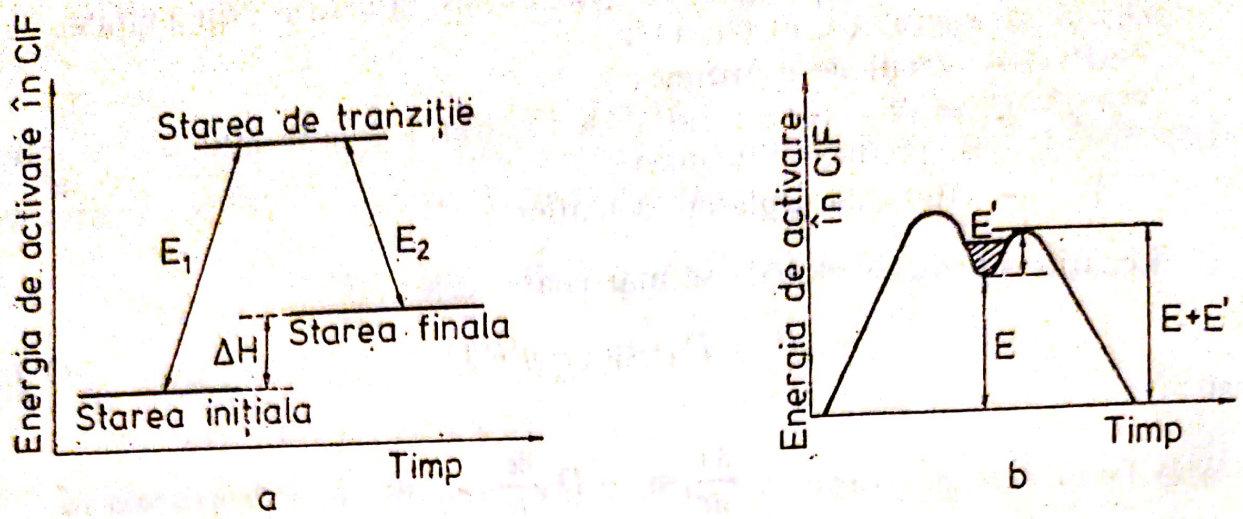


Fig. 9.8

Energia de activare necesară pentru a aduce moleculele sau ionii unui sistem inițial într-o stare activă este mult diminuată sub efectul tratării în CIF.

Evoluția unei reacții sub aspect energetic este reprezentată în fig. 9.8 *a*, *b*.

Se constată că energia de activare a reacției endoterme este superioară față de reacția exotermă cu diferența entalpiei de reacție ΔH.

Energia de activare poate fi definită prin energia necesară pentru a se depăși bariera de potențial care declanșează reacțiile chimice.

Elucidarea problemei poate fi urmărită în fig. 9.8 *b*.

Sub influența CIF vitezele de reacție cresc considerabil cu numărul de ciocniri dintre molecule sau ioni.

Din totalul de ciocniri posibile sînt eficace numai o parte Z^* care se supune factorului lui Bolzmann.

$$Z^* = Z\left(l - \frac{F}{R_t}\right) \tag{9.10}$$

Relația (9.10) ia în considerare exclusiv ciocnirile care se produc între moleculele sau ionii activați.

Rolul determinant al ioniior și moleculelor polare care se pot scinda în ioni sub influența CIF va fi tratat în cazul reacțiilor paralele, respectiv simultane.

9.2.3. Reacții paralele sau simultane .Model CIF

Aceste reacții constituie cazuri complexe, evoluînd după mecanisme încă insuficient clarificate și desfășurîndu-se pe etape succesive, în care apar faze intermediare pînă la atingerea stadiului de echilibru.

În cinetica clasică [9.19, 9.20, 9.21] rolul preponderent asupra vitezei de reacție, așa cum s-a văzut, reține temperatura și aceasta datorită faptului că, în ecuația lui Arhenins (v. 9.6), energia de activare nu reprezintă decît căldura de formare a compușilor activați.

În realitate, mecanismele reacţiilor chimice sînt mult mai complicate, fiind neelucidate, iar în multe situaţii parametrii ignoraţi în cinetica clasică, ca: efectele de polarizare, salturile, reacţiile de substituţie nucleofilă etc., pot deveni primordiali în raport cu temperatura, modificînd teoriile care guvernează cinetica clasică.

Substituţiile nucleofile au fost elaborate pentru compuşii organici ai carbonului acceptînd reacţiile:

$$Z^- + R \vdots - X \rightarrow R - Z + X^- \qquad (9.11)$$

respectiv

$$Y \vdots - Z + R \vdots - X \rightarrow R - Z + X - Y \qquad (9.12)$$

Gruparea emergentă care se substituie are un caracter polar (atracţie de electroni) de tipul $-C^{+\delta}-X^{-\delta}$ care determină atomul de carbon să accepte partenerul de reacţie nucleofil.

În cazul procedeului nostru am acceptat această ipoteză şi pentru atomul de Si, întrucît se comportă ca cel de carbon, date fiind configuraţiile electronice şi orbitale. Pe baza studiilor lui Hughes şi Ingold [9.22] se pot concepe două ipoteze după care se desfăşoară substituţia nucleofilă.

a) Reacţiile decurg în etape alternative de ionizare şi o singură moleculă îşi modifică legătura chimică (substituţie nucleofilă de ordinul I SH_v) conform schemei:

$$X - Y \xrightarrow[\text{lent}]{K_1} X^+ + X^- \qquad (9.13)$$

Ruperea legăturii şi formarea de ioni accelerează reacţia de

$$X^+ + Z^- \xrightarrow[\text{rapid}]{} X - Z \qquad (9.14)$$

În acest caz, viteza de reacţie se poate scrie:

$$-\frac{d\,[XY]}{dt} = K_1\,[XY]$$

b) Reacţiile decurg prin suprapuneri ale procesului de ionizare şi adiţie a substituentului (ordinul II SH_2)

$$Z^- + X - Y \xrightarrow{K_2} X - Z + Y^- \qquad (9.15)$$

reacţia avînd ecuaţia de viteză:

$$-\frac{d\,[XY]}{dt} = K_2\,[XY]\,[Z^-]$$

Sub efectul CIF, reacţia (9.15) se desfăşoară cu o viteză mult superioară celei redate de ipoteza a), datorită facilitării ionizării incomparabil mai mari decît efectul donor al lui X care în cazul normal generează ionizarea moleculei. Un efect convergent asupra accelerării vitezei în CIF îl are şi majorarea dipolmomentului moleculelor de apă (solvent). Disocierea moleculelor în ioni, conjugată cu mărirea dipolmomentului apei, au un efect aditiv, care se reflectă prin accelerarea proceselor de formare a CSH, CAH, CFH, precum şi a soluţiilor solide din seria izomorfă a hidrogranaţilor.

Mecanismul propus de Hughes şi Ingold implică dezavantajul că ionizările frînează reacţia prin forţele de repulsie electrostatice, întrucît reactanţii nu dispun de imobilităţile şi rotirea alternativă proprii CIF, iar intervenţia lui Z^- nu se produce la momentul decisiv al vitezei de reacţie.

Cercetările recente ale lui Weiner şi Sueen [9.24], ţinînd seama de unele dificultăţi interpretative ale reacţiilor paralele după modelul Hughes şi Ingold, propun o nouă schemă a mecanismului de reacţie prin perechi de ioni:

$$XY \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} X^+ + Y^- \begin{cases} \xrightarrow[K_s]{\text{solvatare}} X^+(\text{solv.}) + (Y^-) \\ + Z^- \\ \xrightarrow[K_z]{} XZ + (Y^-) \end{cases} \qquad (9.16)$$

după care repartiţia produşilor de reacţie este determinată de K_s' şi K_z.

În [9.21], dezvoltînd calculul matematic pentru vitezele de reacţie, se ajunge la expresia:

$$K_t = \frac{K_1\{K_S + K_z[Z^-]\}}{K_2 + K_S + K_z[Z^-]} \qquad (9.17)$$

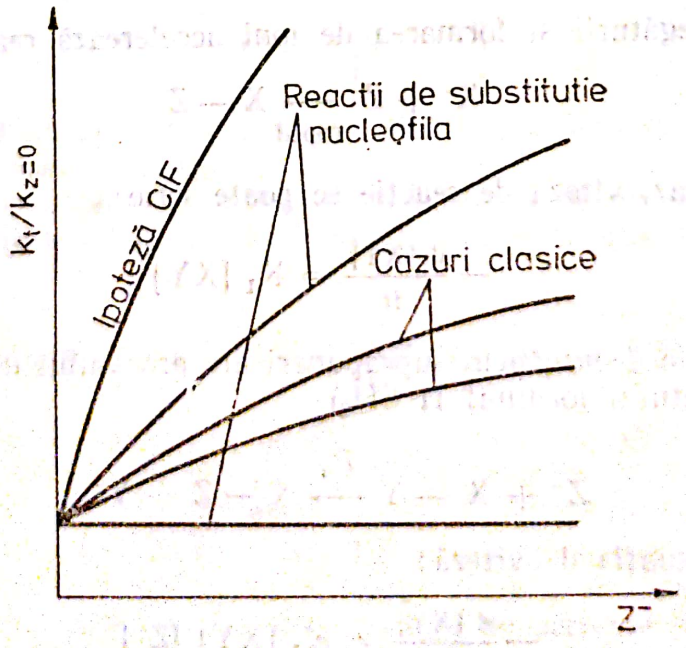


Fig. 9.9

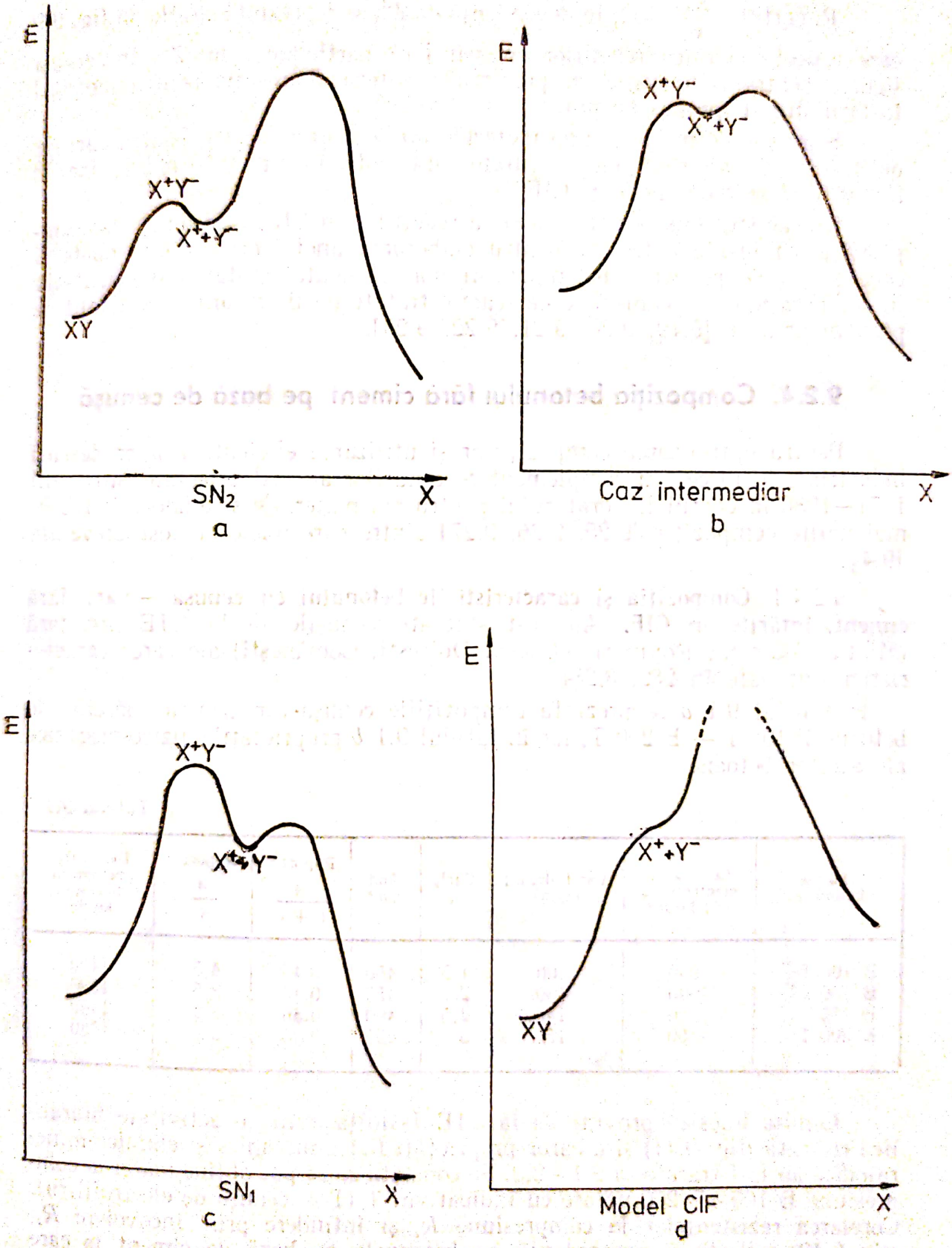

E
X⁺Y⁻
X⁺+Y⁻
XY
SN₂
X
a
E
X⁺Y⁻
X⁺+Y⁻
Caz intermediar
X
b
E
X⁺Y⁻
X⁺+Y⁻
SN₁
X
c
E
X⁺+Y⁻
XY
Model CIF
X
d

Fig. 9.10

Raporrtul $\frac{K_1}{K_2} = O$, în dependenţă de Z^-, se reprezintă grafic în fig. 9.9 care reflectă cinetica reacţiilor cu sau fără participarea lui Z^-. În aceeaşi figură, pentru comparaţie, se prezintă şi viteza de reacţie pentru modelul tratării în CIF propus de noi.

Schemele de reacţie, după ipotezele lui ∞einer şi Sueen, pentru curbele de reacţie în alternativele discutate sînt date în fig. 9.10 *a, b, c,* iar în fig. 9.10 *d* se redă modelul CIF.

Din aceste considerente, cinetica reacţiilor în CIF, deşi mult mai complexă şi cu insuficiente fate pentru elaborarea unei teorii unitare poate fi considerată de pe acum incomparabil mai eficientă calitativ şi cantitativ în comparaţie cu mecanismele de reacţie tratate de literatura de specialitate pînă în prezent [9.19, 9,20, 9.21, 9.22, 9.23].

9.2.4. Compoziţia betonului fără ciment pe bază de cenuşă

Pentru optimizarea compoziţiilor şi utilizarea eficientă a unor deşeuri industriale identice sau complementare cenuşilor au fost cercetate între anii 1974—1980 în cadrul Laboratorului pentru noi materiale şi tehnologii I.C.B. mai multe compoziţii [9.25, 9.26, 9.27] dintre care unele au fost brevetate [9.4].

9.2.4.1. **Compoziţia şi caracteristicile betonului cu cenuşă — var, fără ciment, întărite în CIF.** Au fost studiate cenuşile de la CTE din ţară (Mintia, Işalniţa, Rovinari, Oradea, Doiceşti, Comăneşti) ale căror caracteristici sînt date în 2§2, 3.2§4.

În tabelul 9.1 *a* se prezintă compoziţiile cenuşă-var pentru mărcile de betoane B 100 T — B 200 T, iar în tabelul 9.1 *b* proprietăţile fizico-mecanice ale acestor betoane.

Tabelul 9.1 a

Marca betonului	Cenuşa de electrofiltru (*T*) kg/m³	Var hidratat kg/m³	$CaCl_2$ %	Apă l/m³	Raportul $\frac{A}{C+V}$	Raportul $\frac{A}{V}$	Densitatea betonului proaspăt kg/m³
B 100-T	900	100	1,5	450	0,45	4,5	1400
B 150-T	1000	130	2	455	0,40	3,5	1580
B 175-T	1100	145	2,5	460	0,36	3,2	1700
B 200-T	1160	150	3	465	0,35	3,1	1780

Cenuşa folosită provine de la CTE Işalniţa avînd o activitate hidraulică ridicată (fig. 9.11) şi a căror proprietăţi fizico-mecanice şi chimico-mineralogice au fost tratate în 2.1—2,3. Se constată că se pot obţine mărci la compresiune B 100—B 200 notate cu indicativul T (T = cenuşă de electrofiltru). Corelarea rezistenţelor la compresiune R_c şi întindere prin încovoiere R_{tt} (fig. 9.12) reflectă o concordanţă cu betoanele pe bază de ciment la care

Tabelul 9.1 b

Marca betonului	Caracteristicile fizico — mecanice*										
	ρ_{aum} kg/dm³	ρ_{aus} kg/dm³	R_c daN/cm²	R_{ti} daN/cm²	R_t daN/cm²	E_d daN/cm²	G	P	λ kcal/m.°C.h	K	I_{sc}
B 100—T	1,10	1,40	106	18	10	125000	G 25	P 4	0,30	0,90	0,096
B 150—T	1,25	1,58	152	28	16	132000	G 25	P 4	0,33	0,93	0,121
B 175—T	1,35	1,70	175	32	19	150000	G 50	P 8	0,40	0,95	0,129
B 200—T	1,40	1,77	208	36	21	165000	G 50	P 8	0,43	0,97	0,148

* Notaţii care se păstrează pentru restul tabelelor:

ρ_{aum} — densitatea betonului proaspăt
ρ_{aus} — densitatea betonului umed
R_c — rezistenţa la compresiune
R_{ti} — rezistenţa la întindere
R_t — rezistenţa
E_d — modulul dinamic de elasticitate
G — marca la gelivitate
P — marca la permeabilitate
R_c — variaţia rezistenţei la compresiune
E_d — variaţia modulului dinamic de elasticitate
λ — conductivitate termică
K — coeficient de înmuere
I_{cc} — indice de calitate constructiv
R_{cg} — rezistenţa la compresiune după gelivitate
E_{dg} — modulul dinamic de elasticitate după gelivitate
R_u — rezistenţa la uzură
A_v — absorbţia de apă
T — cenuşă electrofiltru
s_c — subprodus C
H — cenuşă de haldă
C_v — cenuşă vulcanică

$R_{ti} = 1{,}7\ R_t$ şi $R_t = (0{,}1 - 0{,}15) \cdot R_c$ ceea ce atestă şi o similitudine a componentelor reologice (ε_{evp}). Se constată că rezistenţele maxime se obţin la un dozaj de 13% var, ceea ce corespunde cu dozajul optim pentru suprafaţa specifică a acestei cenuşi.

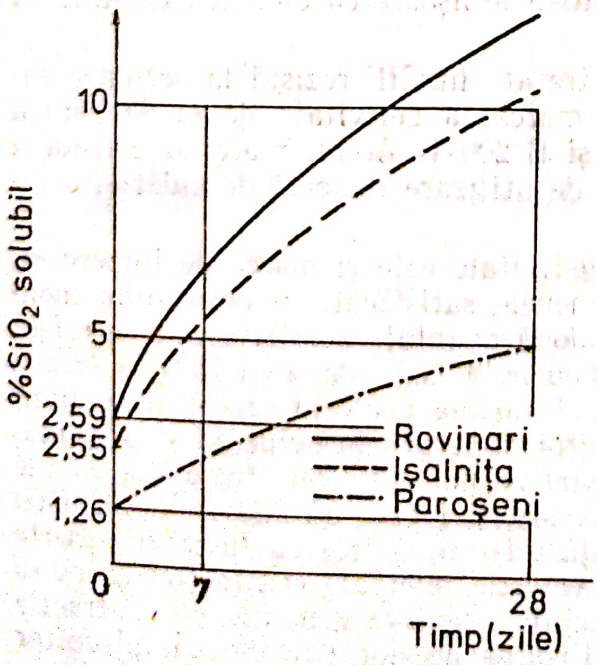


Fig. 9.11

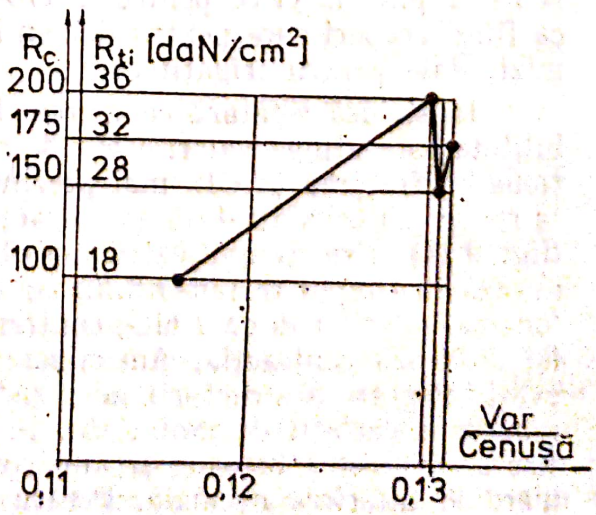


Fig. 9.12

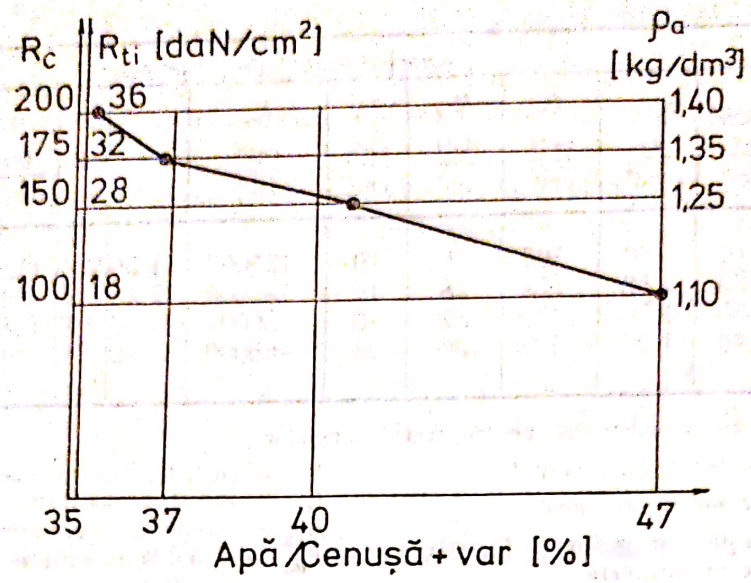


Fig. 9.13

În fig. 9.13 se observă, așa cum este normal, o scădere a lui R_c și R_{ti} cu raportul apă/cenușă + var.

Explicația este legată de faptul că pe măsura creșterii cantității de apă, la o cantitate egală de cenușă + var porozitatea prin evaporarea apei fizice crește, lucru demonstrat prin scăderea densității aparente și implicit a rezistențelor. Corelînd valorile R_c cu ρ_a se poate afirma că betonul obținut după procedeul nostru se situează în gama betoanelor ușoare cu performanțe superioare, avînd indice de calitate constructiv I_{cc} = 0,094...0,15 net superior betoanelor obișnuite și chiar pentru betoanele ușoare cu ciment executate cu granulit, Keramzit, aglopolit etc.

Betoanele cu cenușă fără ciment tratate în CIF rezistă la acțiunea înghețului-dezghețului repetat, avînd o marcă la gelivitate de G 25 pentru B 100-T pînă la G 50 pentru B 175-T și B 200-T. Aceste mărci se consideră ca fiind acoperitoare pentru domeniile de utilizare (blocuri de zidărie, cărămizi, dale pentru irigații etc.).

În strînsă legătură cu marca de gelivitate este și marca de impermeabilitate care atinge valorile P_8, de asemenea, satisfăcătoare domeniilor menționate. Tratarea în CIF mai prezintă două avantaje esențiale care se referă la reducerea considerabilă a contracției cu 50% la 7 zile și cu 75% la 28 zile (fig. 9.14). Este semnificativ faptul că întărirea conform procedeului diminuează în timpul tratamentului contracția, fapt pus în evidență și prin plafonarea valorilor după 7 zile, contrar întăririi normale, care între 7 și 28 zile își dublează contracția. Amortizarea contracției este un indice al formării cvasi-integrale a structurii de rezistență cristalin-gelice cu fluctuații foarte reduse la variații de umiditate. Prin valorile mici ale contracției se evită fisurarea acestor betoane și alte consecințe negative generate de contracția mare la întărirea normală. Pentru utilizarea acestor betoane ca înlocuitor al elementelor de zidărie, în special pentru construcțiile civile, industriale

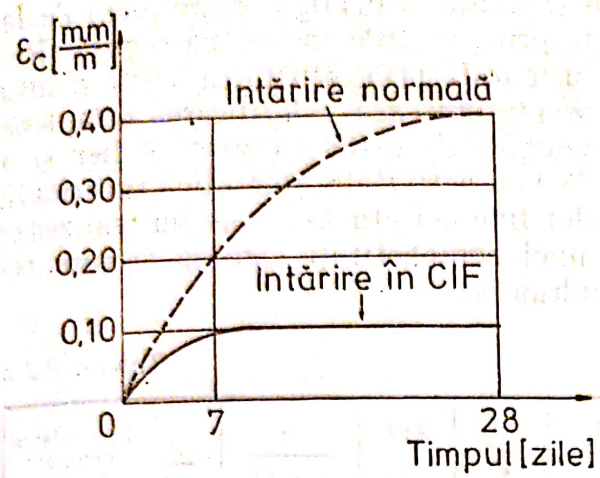


Fig. 9.14

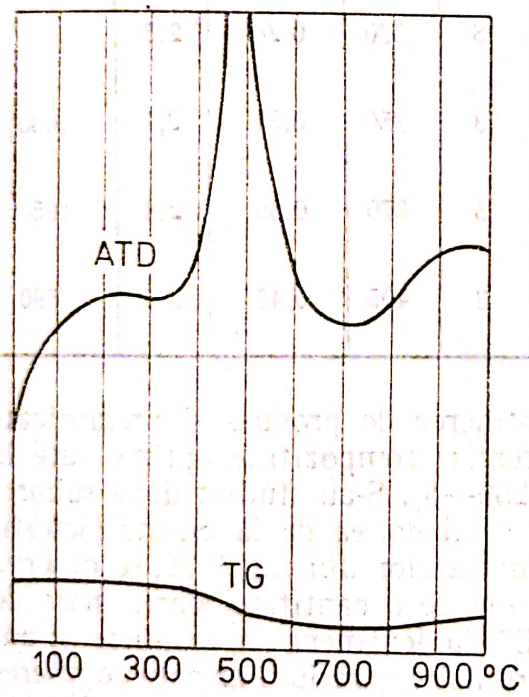


Fig. 9.16

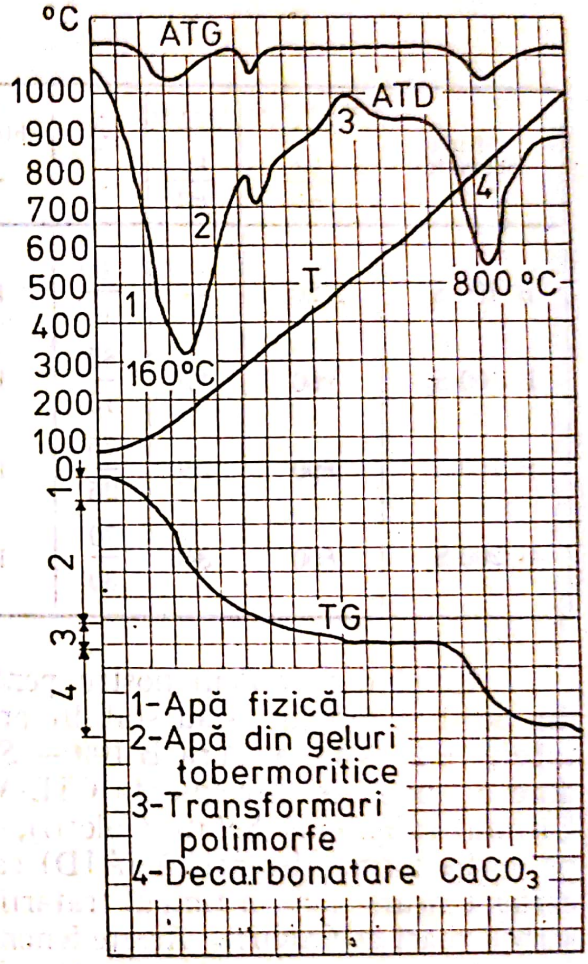


Fig. 9.15

şi agrozootehnice, pe lîngă proprietăţile discutate, prezintă interes coeficientul de conducţie termică λ şi de înmuiere K. Aceşti coeficienţi prezintă o eficienţă sporită în raport cu cei ai betoanelor uşoare pe bază de ciment la mărci echivalente ($\lambda = 0{,}3...0{,}43$ kcal/mC°h şi $K = 0{,}9...0{,}97$).

Valorile ameliorate ale acestora sînt determinate pe de o parte de volumul porilor neconectaţi umpluţi cu aer, iar pe de altă parte de prezenţa hidrogranaţilor care asigură stabilitatea structurală în mediu umed. Pentru asigurarea unei durabilităţi în timp, pe lîngă mărcile ridicate de gelivitate, un interes special îl prezintă şi rezistenţele sporite la coroziunea de tip I, II şi III a acestor betoane. Rezistenţa la coroziunea de tipul I şi II, aşa cum se

observă în fig. 9.15 este determinată de absența $Ca(OH)_2$ lipsește picul de la 500°C legat integral în hidrocomponente prin reacțiile în CIF cu cenușă. Rezistența la coroziunea de tipul III este asigurată prin cantitatea foarte redusă de hidroaluminați de calciu. Întrucît se preconizează valorificarea complexă după tehnologii integrate a cenușilor, după extragerea oxizilor de fier și a aluminei rezultă un subprodus silicios (S_c) cu activitate hidraulică superioară cenușilor dar cu o repartiție a particulelor fine defectuoasă, care nu realizează edificiul granulometric corespunzător unei compactități care să asigure rezistențe compatibile cu potențialul hidraulic.

Tabelul 9.2 a

Marca betonului	Subprodus C (S_c) $\frac{kg}{m^3}$	Cenușă (T) $\frac{kg}{m^3}$	$\frac{S_c}{T}$ %	Var hidratat $\frac{kg}{m^3}$	$CaCl_2$ %	Apă $\frac{l}{m^3}$	$\frac{A}{s_c+V)}$	$\frac{A}{V}$	Densitatea betonului proaspăt kg m³
B 100-S_c	1120	—	$\frac{100}{0}$	130	3	330	0,26	2,5	
B 100-S_c	980	170	$\frac{85}{15}$	130	3	350	0,31	2,7	1630
B 150-S_c	890	260	$\frac{75}{25}$	130	3	370	0,36	2,8	1650
B 200-S_c	850	340	$\frac{70}{30}$	130	3	405	0,43	3,1	1690

Aplicînd procedeul nostru pentru obținerea de produse și prefabricate din acest subprodus, s-au stabilit prin încercări compozițiile optime date în tabelul 9.2 *a* care asigură B 100 — S_c—B 250—S_c. S-au studiat două subproduse S_c, unul de proveniență CTE-Mintia și al doilea de la Schitu-Golești. Ultimul subprodus (Schitu-Golești), conform datelor din fig. 9.16, se observă pe curba termodiferențială (ATD) că dispune de o cantitate foarte mare de cărbune nears, care în timpul tratării în CIF dă fenomene la exfoliere și adsorbții mari de $Ca(OH)_2$. Aceste fenomene creează expansiuni urmate de microfisurări, precum și o reducere a $Ca(OH)_2$ sub limita minimă de activare. Pentru a pune în evidență efectele de adsorbție fizică și chemosorbție în fig. 9.17 *a* și 9.17 *b* se prezintă curbele de distribuție a polilor pentru două tipuri de cenuși cu conținut ridicat în cărbune, precum și fenomene de chemosorbție în corelație cu adsorbția fizică în funcție de temperatura generată în CIF. Din fig. 9.17 *a* rezultă că sorturile de cenușă cu conținut ridicat de cărbune se caracterizează prin două maxime amplasate în zona microporilor și porilor intermediari. Fracțiunile grosiere de cenușă prezintă o deplasare a acestor maxime în zona porilor intermediari și a macroporilor. În ceea ce privește fenomenul de chemosorbție, care este faza finală a adsorbției fizice determinată de forțele Van der Waals transformate în legături chimice, aceasta este favorizată de ionizările în CIF a moleculelor polare corelate cu capacitatea de schimb ionic a cărbunilor poroși care se comportă ca anioni. Acești anioni,

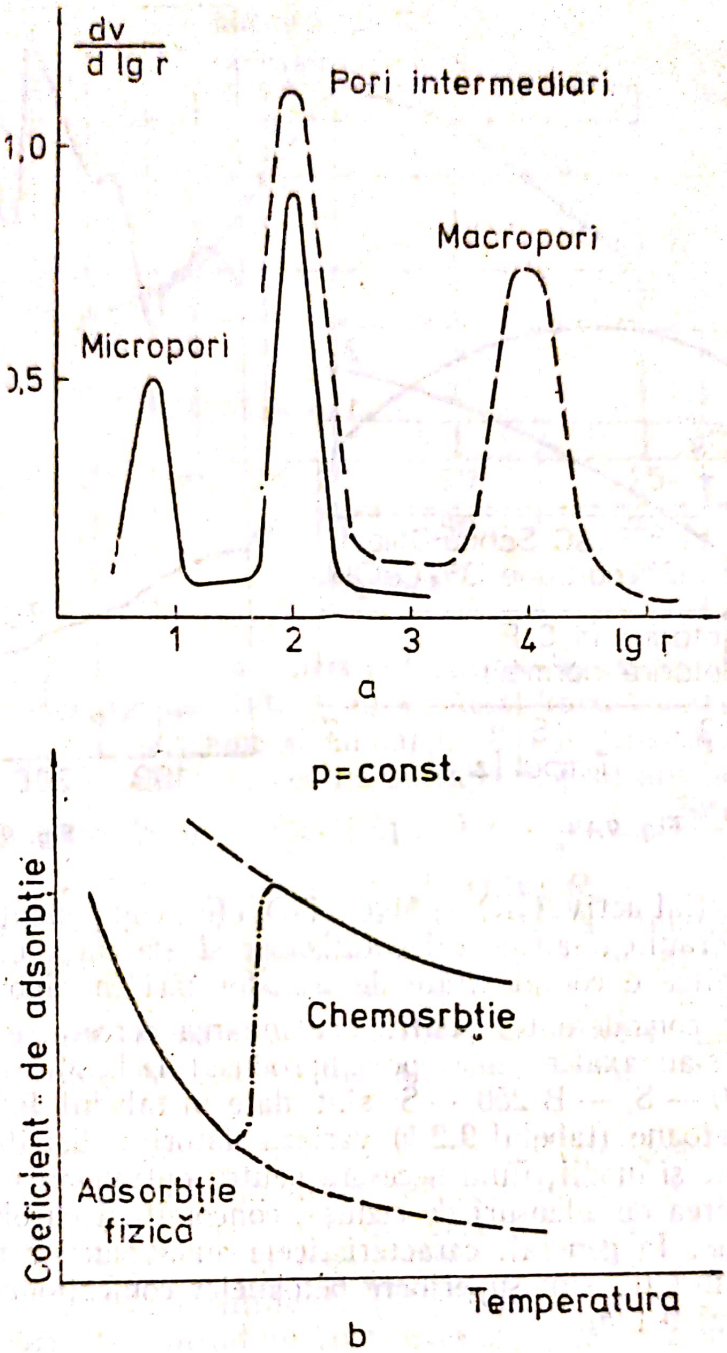


Fig. 9.17

generează fenomenele de adsorbţie fizică suplimentară a ionilor de Ca^{2+}, diminuînd şi mai mult cantitatea necesară activităţii cenuşilor de la 13% la 8%, fig. 9.18. Aceste aspecte sînt cumulative şi duc în final la imposibilitatea obţinerii de produse din beton fără ciment conform procedeului.

Spre deosebire de subprodusul S_c de SG, cel de la Mintia se comportă net superior, avînd o activitate hidraulică ridicată şi un conţinut de cărbune sub 3%, fapt ce-i conferă stabilitate la activarea convergentă (fig. 9.19). Din expansiunea DTA rezultă că acest subprodus mai conţine pînă la 70%

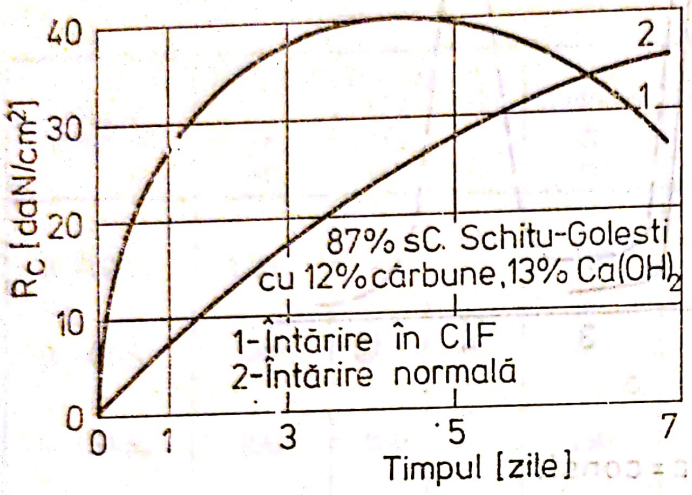


Fig. 9.18

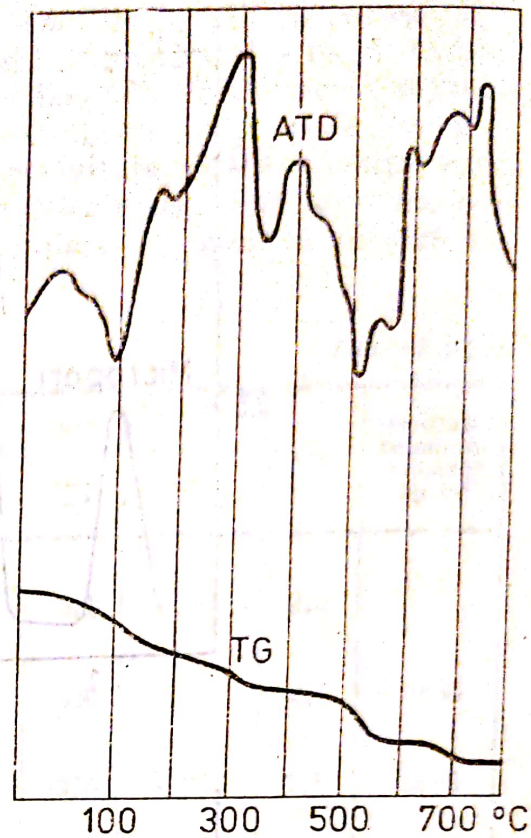


Fig. 9.19

metacaolinit, parţial activ, CaO + MgO, TiO_2 etc., componenţi, de asemenea, cu activitate hidraulică sau cu rol catalizator şi ale căror efecte endoterme şi exoterme implică o complexitate de transformări în raport cu S_c — SG.

Din aceste considerente, pentru continuarea cercetărilor pînă în faza semiindustrială s-au axat exclusiv pe subprodusul de la Mintia. Compoziţiile betoanelor B 100 — S_c — B 250 — S_c sînt date în tabelul 9.2 *a*. Caracteristicele acestor betoane (tabelul 9.2 *b*) variază datorită distribuţiei deficitare a fracţiunilor fine şi medii, fiind necesară pentru optimizarea edificiului granulometric folosirea de adaosuri de cenuşă, concomitent cu obţinerea de performanţe maxime. În general, caracteristicele amestecurilor de S_c + cenuşă activate cu var în CIF, sînt superioare betoanelor confecţionate exclusiv din cenuşe (v. tabelul 9.1 *b*).

Tabelul 9.2 b

Marca betonului	ρ_{aum} kg/dm³	ρ_{aus} kg/dm³	R_c daN/cm²	R_{ti} daN/cm²	R_t daN/cm²	E_d daN/cm²	G	P	λ kcal/m.°C.h.	K	I_{cc}
B 100—S_c	1,58	1,37	95	16	9	117000	G 25	P 4	—	0,92	0,069
B 100—S_c	1,63	1,35	110	19	11	110000	G 25	P 4	0,42	0,92	0,081
B 150—S_c	1,65	1,38	150	26	15	129000	G 25	P 4	0,42	0,93	0,108
B 250—S_c	1,68	1,43	250	39	23	167000	G 50	P 8	0,43	0,95	0,155

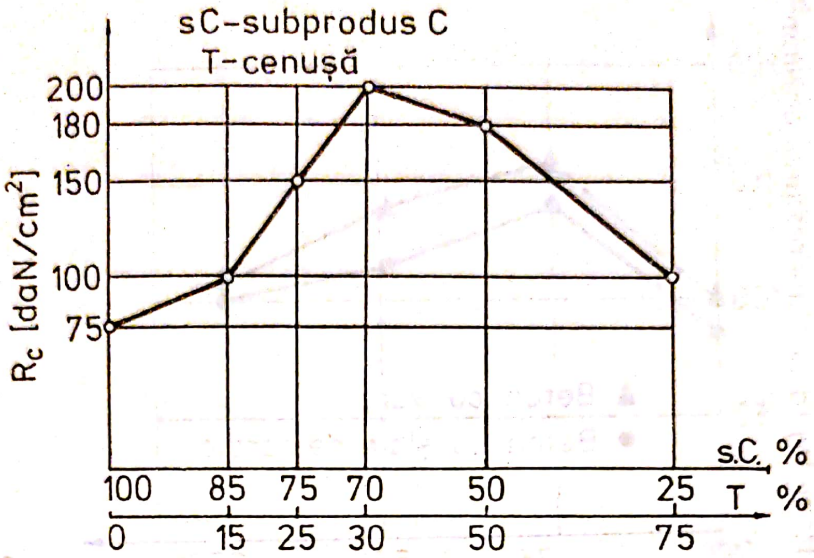


Fig. 9.20

Din fig. 9.20 rezultă că amestecul optim dintre S_c şi T (cenuşă) este definit prin proporţiile de 70% + 30%. Acest raport asigură o creştere de 100% a rezistenţelor mecanice şi numai de 8% a densităţii aparente. Creşterea rezistenţelor cu adaos de cenuşă se explică prin ameliorarea edificiului granulometric, respectiv a compactităţii. La $\frac{S_c}{T} = \frac{70\%}{30\%}$ compactitatea este maximă, asigurînd valori maxime şi pentru R_c şi ρ_a. La creşterea peste 30% a cantităţii de cenuşă se măreşte porozitatea capilară, iar adaosul de var devine excedentar, suferind procese de carbonatare. Ambele efecte implică diminuarea rezistenţei, compactităţii, gelivităţii, permeabilităţii, coeficientului de înmuiere şi indicele de calitate constructiv. Este un avantaj al procedeului că poate valorifica simultan două deşeuri cu obţinerea de performanţe maxime.

Un efect important, sub raportul eficienţei tehnico-economice, este substituirea varului hidraulic (material energointensiv) cu şlam de $Ca(OH)_2$ provenit de la fabricarea acetilenei din carbid (deşeu industrial) (fig. 9.21). Din compararea rezistenţelor la compresiune rezultă că curbele au o evoluţie paralelă cu o diferenţă insinifiantă (5%) pentru raportul optim 75% S_c şi 25% cenuşă. Această constatare completează multiplele avantaje ale procedeului care poate valorifica deşeuri industriale cu proprietăţi hidraulice (cenuşi, subprodus silicos, şlamuri, zguri etc.), prin activare cu deşeuri cu efect complementar bazic imprimat de conţinutul în $Ca(OH)_2$ al acestora.

Această nouă viziune privind valorificarea complexă şi intergală are în vedere principiul respectării proprietăţilor complementare: acid-bază-apă, cu posibilităţi de a reactiva, cu formare de hidrocomponenţi similari cu cei prezenţi în structura pietrei de ciment. În acest context, pe ansamblu nu este afectată concordanţa dintre proprietăţi şi domeniile de folosire a produselor şi prefabricatelor fără ciment simple şi armate întărite în CIF [2.7, 9.28]. În cadrul procedeului s-au studiat şi posibilităţile de folosire a cenuşilor de

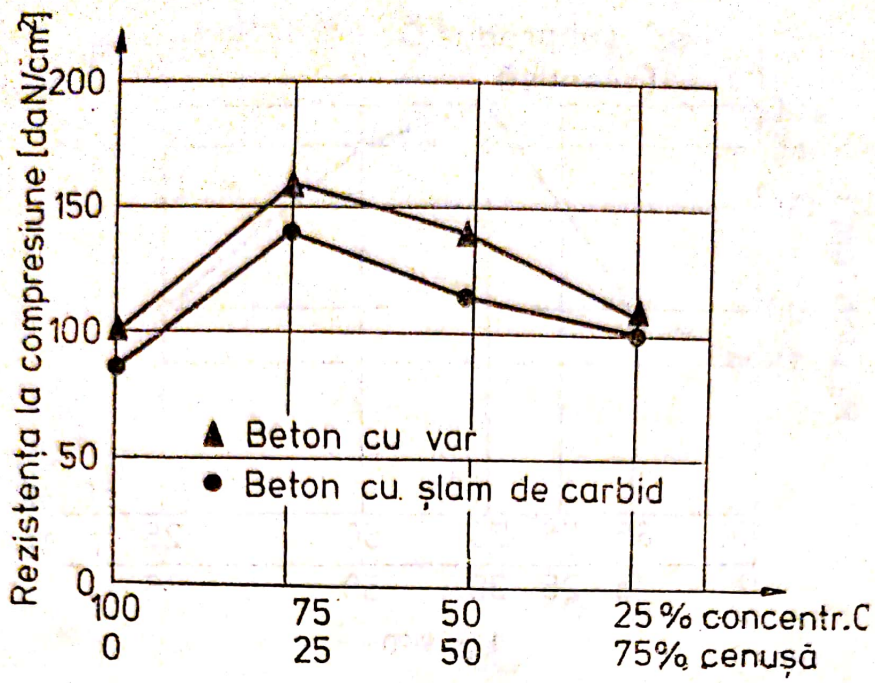


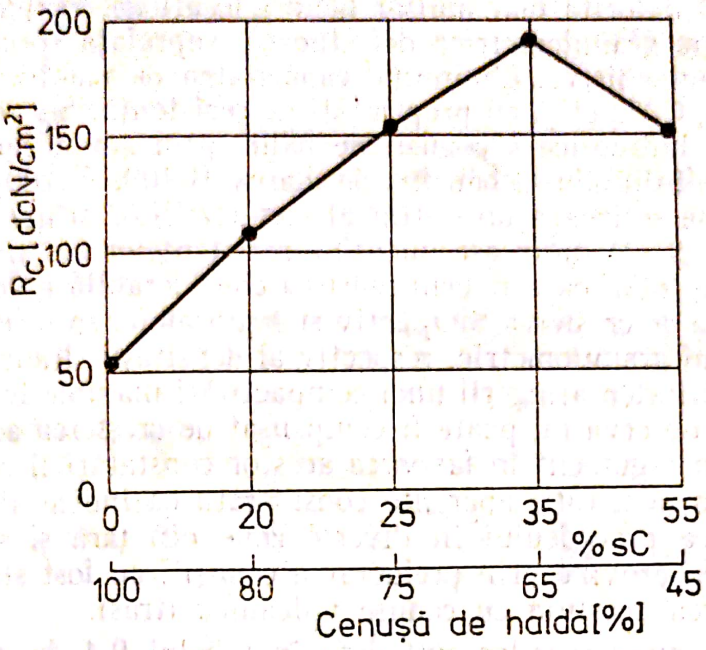
Fig. 9.21

ciclon, cenușilor de calitate inferioară care nu respectă condițiile STAS 8819-80 inclusiv a cenușilor de haldă, pentru aceste deșeuri nu s-au găsit pînă în prezent tehnologii care să le valorifice potențialul hidraulic, ci au fost preponderent utilizate ca materiale de umplutură.

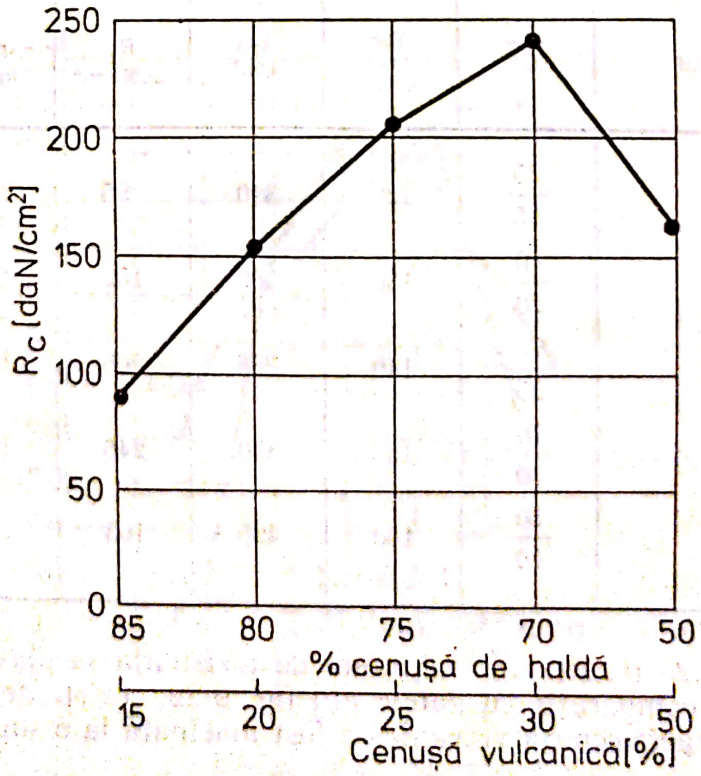
Tabelul 9.3

Marca betonului	$\frac{H}{s_c}$ %	Var hidratat kg/m³	Apă l/m³	R_c daN/cm²	ρ_{au} kg/m²	$I_{cc} = \frac{R_c}{\rho_a}$
B 50—H	$\frac{100}{0}$	120	275	51	1110	0,045
B 100—H_sC	$\frac{80}{20}$	130	320	108	1210	0,090
B 150—H_sC	$\frac{75}{25}$	140	340	156	1410	0,11
B 200—H_sC	$\frac{65}{35}$	145	365	194	1490	0,13
B 150—H_sC	$\frac{45}{55}$	145	390	150	1440	0,10

În tabelul 9.3 se prezintă compoziția și unele cargcteristici ale betoanelor cu cenușă de haldă, fără ciment, activate convergent conform procedeului nostru. Rezultă că, cu cenușa de haldă nu se pot obține mărci mai


200
150
100
50
0
R_C [daN/cm²]
0
20
25
35
55
% sC
100
80
75
65
45
Cenuşă de haldă[%]

a


250
200
150
100
50
0
R_C [daN/cm²]
85
80
75
70
50
% cenuşă de haldă
15
20
25
30
50
Cenuşă vulcanică[%]

b

Fig. 9.22

mari de B 50-H datorită mai multor factori legați de compoziția chimică a cenușii, repartiția granulometrică defectuoasă, suprafața specifică mică etc., a căror efecte sînt aditive, diminuînd capacitatea de reacție cu $Ca(OH)_2$, cu formare de CSH, CAH etc., cu proprietăți de rezistență. S-a recurs la ameliorarea activității hidraulice a cenușii de haldă prin amestecare cu S_c, în diverse proporții, obținîndu-se betoane de marcă B 100, B 200-HS_c (fig. 9.22). Și în acest caz se sesizează un optim al compozițiilor situat la 65% cenușă de haldă și 35% S_c. Ramura ascendentă a rezistențelor mecanice cu creșterea procentului S_c se justifică atît prin mărirea considerabilă a activității hidraulice determinată de creșterea SiO_2 activ și a suprafeței specifice, cît și a ameliorării edificiului granulometric, respectiv al densității. Ramura descendentă reflectă imposibilitatea atingerii unei compactități maxime în cazul discutat, care, așa cum se observă nu poate fi compensat de creșterea activității hidraulice prin S_c. Un argument în favoarea acestor constatări îl constituie și variația analoagă a densității aparente considerată ca indice al compactității. Pentru extinderea procedeului în diverse zone din țară și străinătate, dat fiind faptul că S_c provine prin prelucrarea cenușii, au fost studiate de către noi și substituirea acestuia cu cenușe vulcanică (tras).

Compoziția amestecurilor sînt date în tabelul 9.4 de unde rezultă că se pot obține mărci între B 100-*HCV* și B 250-*HCV* prin variația proporțiilor între cenușa de haldă și tufuri vulcanice.

Tabelul 9.4

Marca betonului	$\frac{H}{CV}$ %	Var hidratat kg/m³	Apă l/m³	R_c daN/cm²	ρ_{aus} kg/m²	$I_{cc} = \frac{R_c}{\rho_{aus}}$
B 100—HCV	$\frac{85}{15}$	120	340	95	1250	0,075
B 150—HCV	$\frac{80}{20}$	130	360	152	1320	0,11
B 200—HCV	$\frac{75}{25}$	140	385	206	1410	0,14
B 250—HCV	$\frac{70}{30}$	155	410	246	1480	0,16
B 150—HCV	$\frac{50}{50}$	150	425	163	1420	0,11

Din fig. 9.23 rezultă că maximum de rezistență se plasează la 70% *H* și 30% *CV*. În comparație cu datele din fig. 9.22, rezistențele au un plafon mai ridicat, întrucît cenușa vulcanică a fost măcinată la o suprafață specifică de 8 000 cm²/g.

Compozițiile stabilite în cercetările noastre [9.2, 9.25, 9.27] sînt mai eficiente atît din punctul de vedere al reducerii consumului de var, cît și al

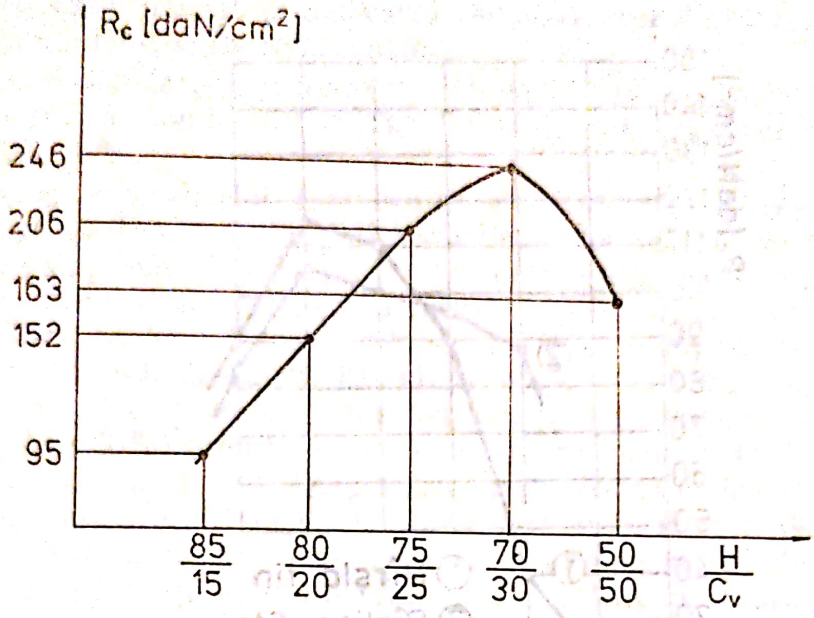


Fig. 9.23

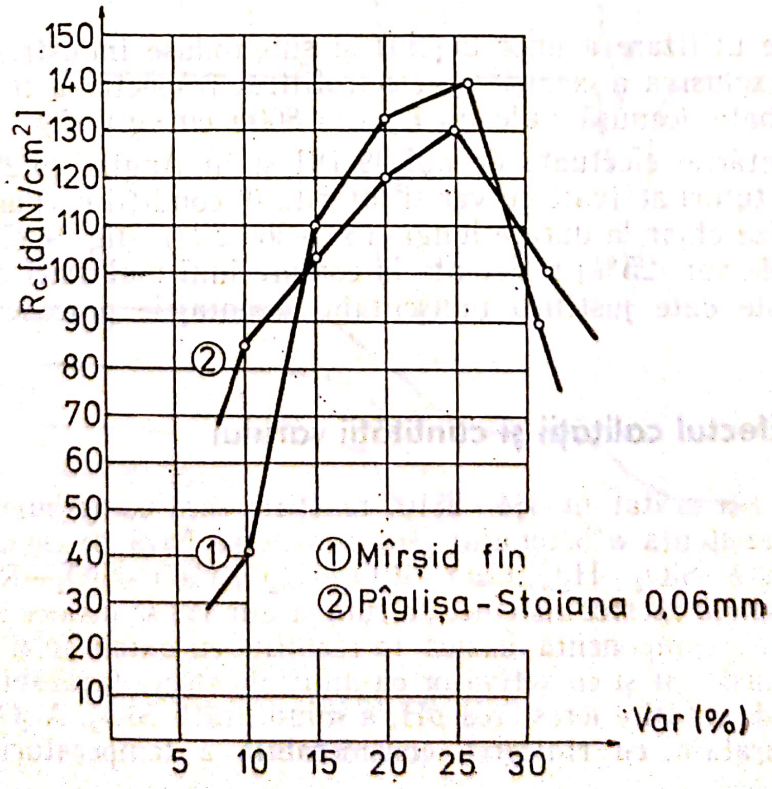


Fig. 9.24

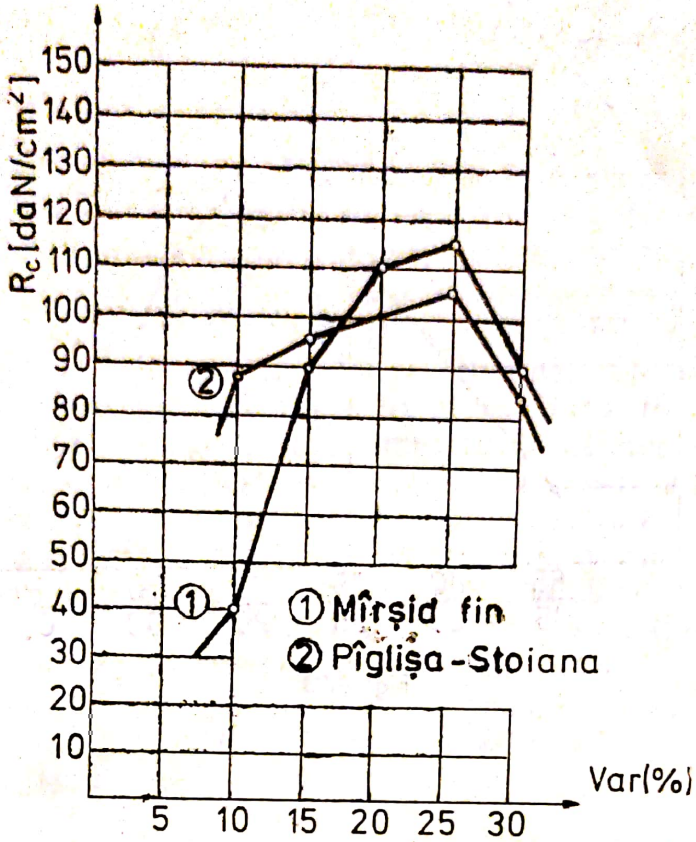


Fig. 9.25

posibilității de utilizare a unor deșeuri și subproduse industriale, în raport cu utilizarea exclusivă a cenușii de electrofiltru, respectiv a tufurilor vulcanice fin măcinate (cenușă vulcanică, *ss* = 8000 cm²/g.) (fig. 9.24).

Din cercetările efectuate de noi [9.18] și în Anglia [9.28] rezultă că din cenuși sau tufuri activate cu var și întărite în condiții normale de întărire nu se pot realiza chiar la durate lungi (180—360 zile), (fig. 9.25) și la consumuri ridicate de var (25%) rezistențe la compresiuni mai mari decît 80—110 daN/cm². Aceste date justifică indiscutabil avantajele procedeului întăririi în CIF.

9.2.5. Efectul calității și cantității varului

Așa cum s-a arătat în 3§4—3§10, reacțiile care contribuie la formarea structurii de rezistență a betonului fără ciment pe bază de cenușă se produc în sistemele $CaO—SiO_2—H_2O$, $CaO—R_2O_3—H_2O$, $CaO—SiO_2—R_2O_3—XY^*—H_2O$. Din analiza acestor sisteme, precum și din 4§3 se deduce rolul esențial al CaO, atît ca componenta bazică în reacțiile cu oxizii acizi (SiO_2, Al_2O, Fe_2O_3), din cenușă, cît și ca activator cu multiple efecte favorabile proceselor fizico-chimice de întărire (creșterea *p*H, a solubilității SiO_2, Al_2O_3, exotermia reacției de hidratare, cu ridicarea considerabilă a temperaturii etc.). Din

* electroliți: CaCl, HCl, CaF2, Na_2CO_3, Na_2SiO_3, etc.

aceste motive, CaO utilizat la activarea cenuşilor trebuie să corespundă calitativ, cît şi cantitativ (procent optim).

Sub raport calitativ, în ipoteza utilizării $Ca(OH)_2$ stins în praf, se impune respectarea condiţiilor STAS 9251-74, care prevede un conţinut de CaO minim 70%.

În vederea generalizării procedeului şi amplasarea întreprinderilor în diverse zone geografice, s-au studiat varurile stinse în praf de la Temelia—Braşov, Cîmpulung Muscel şi Alejd. Pentru determinarea conţinutului CaO şi a gradului de carbonatare, eventual a varului insuficient ars sau supraars, s-a recurs la metoda analizei termice diferenţiale (fig. 9.26) considerată de noi ca fiind cea mai rapidă şi exactă [9.14]. Se observă că varul hidratat în praf de Braşov (curba *1*) dispune de o activitate redusă datorită conţinutului scăzut de CaO (circa 50%) determinat fie de o ardere incompletă, fie de o supraardere. Conţinutul ridicat în $CaCO_3$, sesizat prin efectul endoterm de la 820°C, poate fi rezultatul arderii incomplete sau carbonatării prin depozitarea de lungă durată. Fracţiunile supraarse ca şi cele carbonatate afectează formarea structurilor de rezistenţă şi durabilitate prin recţiile de hidratare lentă cu

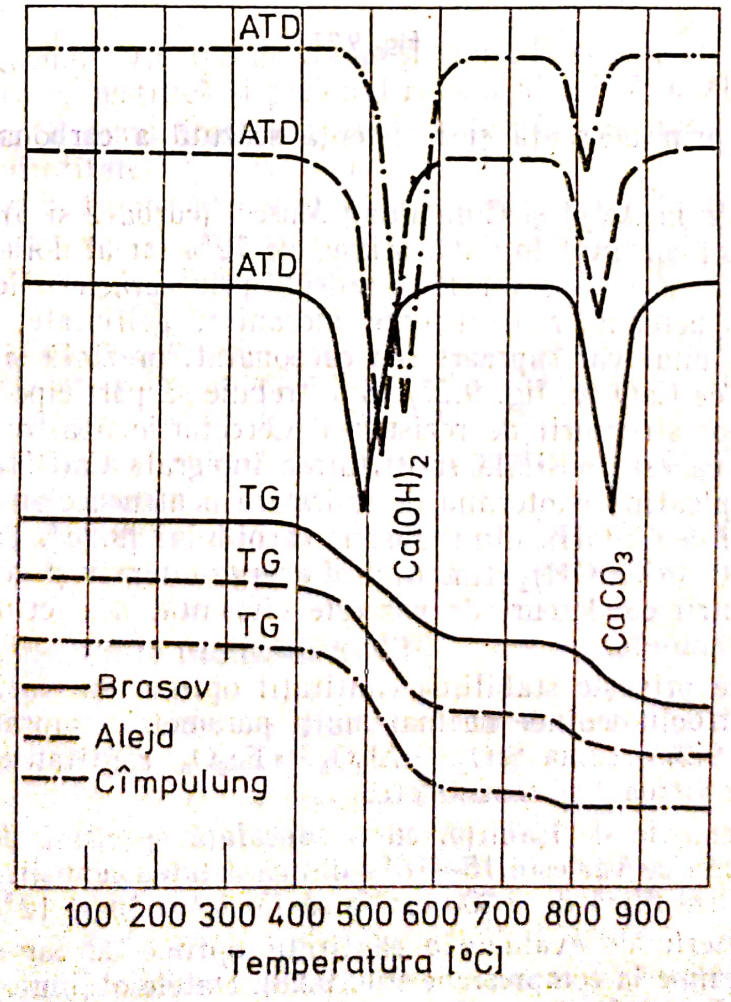


Fig. 9.26

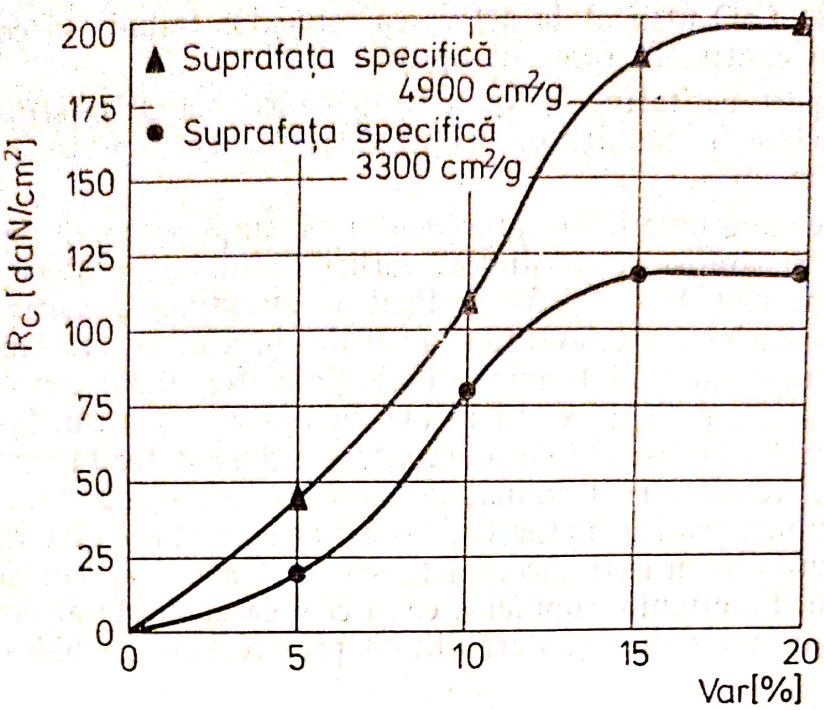


Fig. 9.27

expansiune și prin aderență și rezistență scăzută a carbonatului provenit din $Ca(OH)_2$.

Varurile de la Alejd și Cîmpulung Muscel (curba *2* si *3*) corespund calitativ, avînd un conținut în CaO, primul de 72% iar al doilea de 76%. Calitatea superioară a acestor varuri se reflectă prin caracteristicile considerate ameliorate ale betoanelor (rezistențe mecanice, gelivitate, permeabilitate etc). Utilizarea unui var supraars sau carbonatat, prezintă și riscul abaterii de la cantități de CaO (v. fig. 9.27), care trebuie să participe la formarea hidrocomponenților structurii de rezistență. Cercetările noastre recente [9.25] au demonstrat că este posibilă substituirea integrală $Ca(OH)_2$ stins în praf atît cu CaO exploatînd exotermia de hidratare pentru declanșarea reacțiilor, cît și a deșeului de $Ca(OH)_2$ din industria carbidului [9.26]. Ținînd seama de energia înglobată în $Ca(OH)_2$ stins în praf energo-intensiv și de prețul ridicat, soluția substituirii cu deșeuri de var este eficientă, neafectînd proprietățile generale ale produselor.

În ceea ce privește stabilirea cantității optime de var, problema este mai dificilă întrucît depinde de mai mulți parametri: suprafața specifică a cenușii (v. fig. 9.27), suma $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$, cantitatea varului și calitatea de fază vitroasă a cenușii etc.

Pentru cenușile deIșalnița, cu o suprafață specifică de 4 900 cm²/g, cantitatea optimă de var este 15—18% din cantitatea cenușii, iar pentru cele cu o suprafață specifică de 3 300 cm²/g să fie între 10 și 12%.

Drept criteriu de evaluare a cantității optime de car s-au considerat rezistențele maxime la compresiune (fig. 9.28). Datele obținute sînt în concordanță cu efectul suprafeței specifice a cenușii asupra capacității de a reacționa

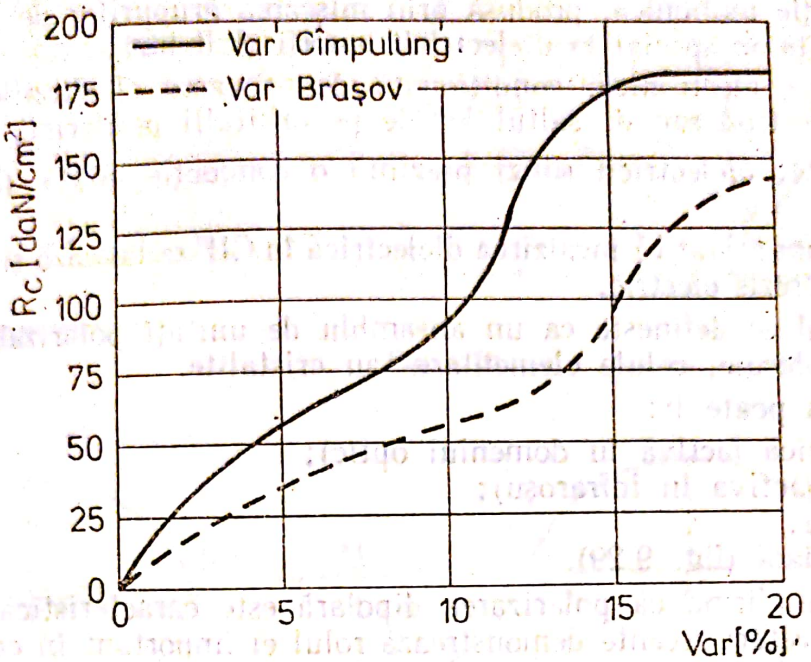


Fig. 9.28

cu varul, asigurînd formarea de compuși similari cu cei prezenți în betonul de ciment, ceea ce justifică și plafonul ridicat al lui R_c (200 daN/cm²).

O influență semnificativă asupra stabilirii cantității optime de var o prezintă și cantitatea de CaO activ (fig. 9.28).

Se constată că pe cenuși similare din toate punctele de vedere, utilizîndu-se într-un caz var de Brașov, iar în altul var de Cîmpulung Muscel, se obțin discrepanțe ale rezistențelor la compresiune pînă la 30%. Varul de Cîmpulung Muscel, fiind mai activ, necesită cantități mai reduse, asigurînd și rezistențe maxime, în timp ce varul de Brașov fiind insuficient ars, dispune de CaO activ în cantități mici, neconcordante cu activarea optimă. Acest fapt atrage după sine două inconveniente:

— un consum mai ridicat de $Ca(OH)_2$ pentru asigurarea de CaO necesar reacțiilor cu componenții cenușii;

— hidratarea lentă a varului supraars urmată de expansiuni generatoare de tensiuni interne care afectează atingerea plafonului potențial de rezistență.

9.2.6. Principiile încălzirii în CIF

Materialele dielectrice se încălzesc sub acțiunea curenților de înaltă frecvență, atît datorită pierderilor prin conducție generate de conductanța finită a materialului, cît și datorită pierderilor prin histerezis electric, proprii dielectricilor polari aflați în cîmp electric variabil.

Deși teoretic, dielectricii ideali se definesc ca materiale lipsite de conductibilitate electrică, totuși, practic se constată că în orice dielectric real există un curent rezidual. În dielectrici există 3 tipuri de conducție:

a) conducție ionică sau electrolitică, produsă de migrarea ionilor pozitivi sau negativi în cîmp electric exterior sau prin migrarea vacanțelor în rețea;

b) conducţie molionică, produsă prin mişcarea grupurilor de molecule ionizate, întîlnită în special la dielectricii amorfi şi lichizi;

c) conducţie electronică, condiţionată de mişcarea electronilor liberi injectaţi din electrod sau de saltul lor de pe orbitalii periferici.

În realitate, dielectricii solizi prezintă o conducţie mixtă (ionică şi electronică).

Anterior, am arătat că încălzirea dielectrică în CIF se bazează şi pe pierderile prin histerezis electric.

Dielectricul se defineşte ca un ansamblu de unităţi polarizabile, ca: atomi, ioni, molecule, celule elementare sau cristalite.

Polarizarea poate fi:

— electronică (activă în domeniul optic);
— ionică (activă în infraroşu);
— dipolară;
— interfacială (fig. 9.29).

Deşi teoria afirmă că polarizarea dipolară este caracteristică gazelor şi lichidelor, cercetări recente demonstrează rolul ei important în cazul materialelor amorfe. În prezenţa unui cîmp electric variabil, moleculele dipolare tind să se orienteze după liniile de cîmp, dar orientarea, nefiind instantanee, o parte din energie este acumulată de molecule, sporindu-şi energia termică (histerezis electric).

În materialele ce compun betonul există şi celule elementare sau cristalite. Existenţa graniţelor intergranulare permite acumularea de sarcini libere (ioni, interstiţiali, vacanţe, electroni injectaţi etc.), ceea ce conduce la polarizarea cristalitelor. Sarcinile acumulate induc sarcini imagine pe electrozi producînd o polarizare suprapusă peste polarizarea dipolară (polarizare interfacială).

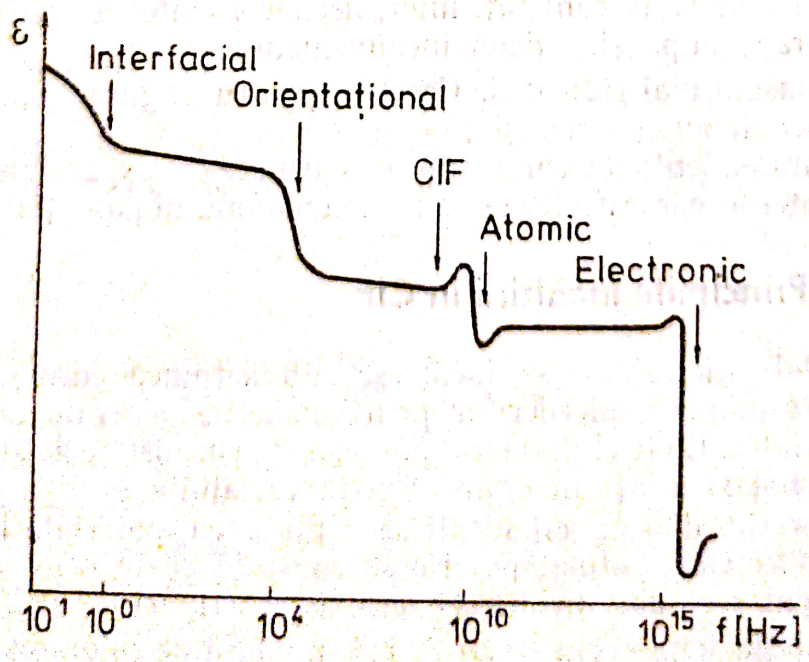


Fig. 9.29

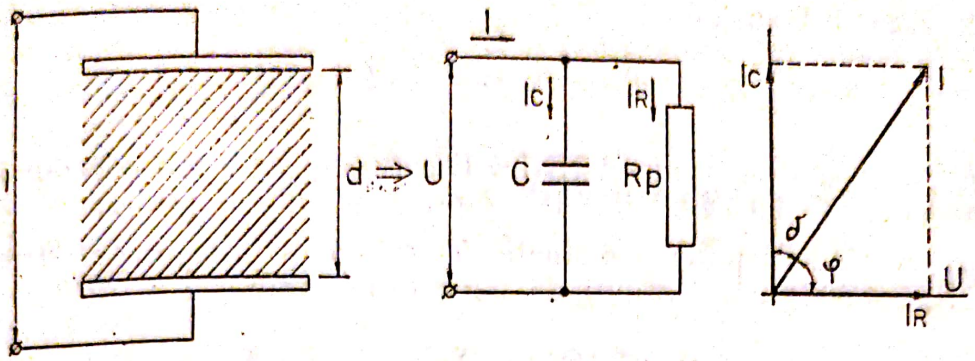


Fig. 9.30

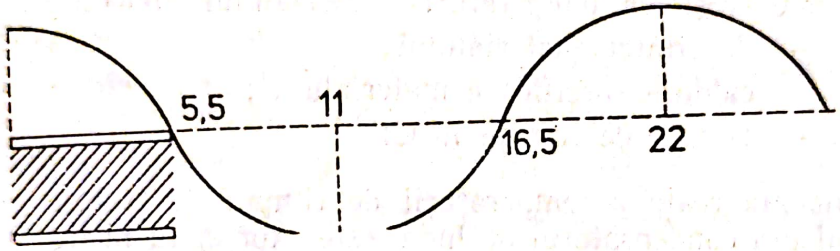


Fig. 9.31

În fig. 9.30 se prezintă instalaţia de lucru a cărei schemă echivalentă este formată dintr-un condensator C în paralel cu rezistenţa de pierderi R_p.

Ecuaţia încălzirii dielectricului în CIF se obţine considerînd că pierderile prin conducţie şi histerezis electric conduc la apariţia unui defazaj φ între tensiune ($u = U \sin \omega t$) şi intensitatea curentului ($i = I \sin (\omega t + \varphi)$) prin materialul dielectric (v. fig. 9.31)

Complementul lui φ se numeşte unghi de pierderi:

$$\delta = \frac{\pi}{2} - \varphi$$

Apelînd la literatura de specialitate, se poate găsi expresia puterii disipate în unitatea de volum în cazul încălzirii materialelor dielectrice în CIF.

$$P_v = 2\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \mathrm{tg}\delta \cdot f \cdot \frac{S}{d} \cdot U^2 \qquad (9\ 18)$$

unde: P_v este puterea disipată pe unitatea de volum;

ε_0 — $8{,}856 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}$ = permitivitate absolută a vidului;

ε_r — permitivitatea relativă a materialului dielectric;

f — frecvenţa curentului;

S — suprafaţa armăturilor condensatorului plan;

d — distanţa dintre armături;

U — tensiunea aplicată.

În cazul betoanelor:

$$P_r = K \cdot f \cdot \frac{S}{d} \cdot U^2$$

unde K este o constantă caracteristică fiecărui tip de beton introdus în CIF, indicînd eficiența încălzirii în CIF asupra betonului respectiv.

Considerînd că puterea disipată determină în întregime creșterea temperaturii, expresia gradientului de temperatură este:

$$\Delta\Theta = \frac{2\pi\varepsilon_0\,\varepsilon_r \cdot tg\Theta}{\delta \cdot c} \cdot f \cdot \frac{S}{d} \cdot U^2 \cdot t = \frac{K}{\delta \cdot c} \cdot f \cdot U^2 \cdot t \qquad (9.19)$$

unde: $\Delta\theta$ este creșterea temperaturii materialului dielectric;
ρ — densitatea materialului;
C — căldura specifică a materialului;
t — timpul de tratare în CIF.

Dependența reală a temperaturii de timpul de tratare tehnologică a materialului din condensatorul de lucru este exprimată în fig. 9.32, de unde se deduce că expresia gradientului de temperatură $\Delta\theta$ este valabilă exclusiv pentru zona liniară AB.

Încălzirea materialelor dielectrice în CIF este dependentă de produsul $\varepsilon_r \cdot tg\delta$.

Dacă:

$\varepsilon_r \cdot tg\delta \approx 1$ — încălzire foarte bună
$\varepsilon_r \cdot tg\delta = 1...0 \cdot 01$ — încălzire posibilă
$\varepsilon_r \cdot tg\delta < 0{,}001$ — încălzire imposibilă.

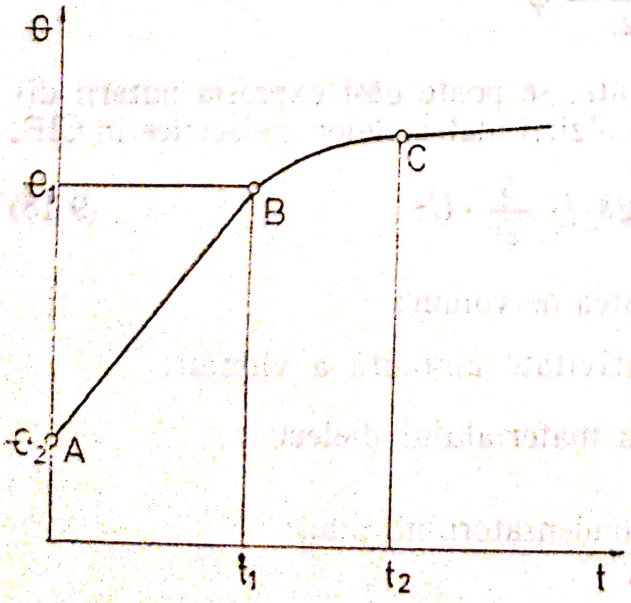


Fig. 9.32

Tabelul 9.5

Material	Permeabilitate relativă	Rigiditate dielectrică kV/mm
Vid	1,00000	—
Aer	1,00054	0,8
Apă	78	—
Mică roșie	5,4	160
Porțelan	6,5	4
Sticlă de cuarț	3,8	8
Sticlă de pirex	4,5	13
TiO_2	100	6
Polietilenă	2,3	50
Polistiren	2,6	25
Neopren	6,9	12

Avantajele încălzirii în CIF sînt următoarele:

— creşte productivitatea proceselor tehnologice de încălzire a dielectricilor masivi, deoarece se obţin pierderi mici de temperatură şi concentraţie mare de putere în unitatea de volum;

— creşte calitatea încălzirii prin uniformitate şi temperaturile mari în interiorul dielectricului fără supraîncălzirea suprafeţelor externe.

Limitele utilizării procedeului de încălzire în CIF sînt:

— mărirea frecvenţei f conduce la apariţia fenomenelor de propagare de-a lungul armăturilor condensatorului de lucru, ceea ce conduce la neuniformitate în încălzire. De exemplu, pentru instalaţia CIF-13,56 cu $f = 13{,}56$ MHz

$$\lambda = \frac{C}{f} = \frac{3 \cdot 10^8}{13{,}56 \cdot 10^6} = 22 \text{ m} \rightarrow \frac{\lambda}{4} = 5{,}5 \text{ m},$$

la capătul unei armături de 5,5 m, cîmpul deja anulîndu-se, iar dacă armătura este de 1 m, cîmpul scade cu 3%. La alte frecvenţe industriale 27,12 MHz — 40,68 MHz—81,36 MHz, lungimea de undă este: 11 m—7, 4 m—3,66 m, iar $\frac{\lambda}{4} = 2{,}75$ m; 1,85 m şi 0,92 m. La capătul unei armături de 1 m, cîmpul scade cu 7%—15%, respectiv se anulează. De aceea frecvenţa de lucru impusă este mai mică de 50 MHz;

— la mărirea intensităţii cîmpului $E = \frac{U}{d}$ are loc străpungerea dielectricului care se manifestă prin trecerea bruscă a curentului electric. În tabelul 9.5 sînt date valori pentru pe mitivitatea relativă ε_r şi rigiditatea dielectrică (gradientul maxim de potenţial ce poate exista în dielectric fără a se produce străpungerea lui) ale unor materiale. Dacă dielectricul este aerul, tensiunea de străpungere pentru 1 m este de circa 1 KV, iar pentru cimentul uscat de circa 2,7 KV la 1 m. În practică, din motive de siguranţă, la un spaţiu de aer de 3—5 m, se ia în considerare o tensiune de străpungere de calcul de 1 KV;

— mărirea timpului de tratare a materialului nu este justificată deoarece după un anumit timp, t mperatura nu mai creşte, iar efectele economice scad (scăderea productivităţii, concomitent cu pierderile de energie).

9.2.7. Optimizarea tratamentului

Regimul de tratare termică al betonului se defineşte prin condiţiile în care se creează mediul termoumed necesar accelerării întăririi şi anume:

— vîrsta betonului la începerea tratamentului (t_p);
— viteza de ridicare a t mperaturii (v_r);
— temperatura de tratare izotermă (T_i);
— durata de tratare izotermă (t_i);
— viteza de coborîre a temperaturii (v_c).

Toate aceste condiţii alcătuiesc ciclul de tratare termică (fig. 9.33).

La tratarea în CIF, experienţele au arătat că durata de prematurare t_p are o influenţă deosebită asupra rezistenţelor mecanice. Prelungirea ei cu

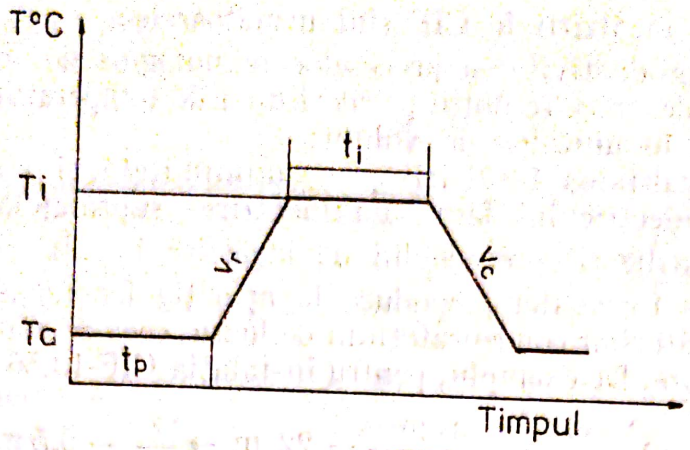


Fig. 9.33

cîteva ore asigură sporuri importante pînă la 40%, indicîndu-se începerea tratamentului după sfîrşitul prizei (fig. 9.32). Prelungirea duratei de prematurare vine în contradicţie cu necesitatea obţinerii de produse finite într-un interval de timp cît mai scurt, astfel s-a limitat această durată la 18—24 ore. T mperatura de conservare în această perioadă este cea a mediului ambiant ($T_a = 20 \pm 5$°C), păstrarea făcîndu-se în cofraje.

În general, regimurile de tratare termică la presiune normală se pot clasifica [9.28] în funcţie de mărimea temperaturii de tratare izotermă T_i şi de viteza de ridicare v_r, respectiv de coborîre v_c:

— regimuri uşoare, la care $T_i \leqslant 40$—45°C

$$v_r = v_c \leqslant 15...20°C/h$$

— regimuri dure, la care $T_i \leqslant 85$°C

$$v_r = v_c \leqslant 40°C/h$$

— regimuri foarte dure, la care $80°C \leqslant T_i \leqslant 95°C$

$$v_c \leqslant 40°C/h$$

$$v_r = 180...270°C/h.$$

O atenţie deosebită [9.30] s-a acordat parametrilor:

— viteza de ridicare v_r,

— durata tratării izoterme t_i,

ceilalţi parametri influenţi fiind cunoscuţi din cercetări anterioare [9.29, 9.30]. Astfel, timpul de prematurare t_p trebuie să fie mai mic sau aproximativ egal cu timpul de priză; temperatura de tratare izote mă T_i nu trebuie să depăşească 85—88°C pentru a nu intra în zona regimurilor foarte dure care afectează structura de rezistenţă; viteza de coborîre v_c este dictată de construcţia şi etanşeitatea incintei de tratare şi este permanent mai mică de 40°C/h.

Curba de răcire este dată de relaţia exponenţială:

$$T = T_a + (T_i - T_a) \exp(-t/\tau)$$

în care: T_a este 20°C temperatura mediului ambiant;
T_i — 85°C temperatura de tratare izotermă care va fi temperatura iniţială pentru curba de răcire;
τ — 250 min. constanta incintei;
t — timpul de răcire;
T — temperatura instantanee.

Rolul vitezei de ridicare a temperaturii de tratare v_r este prezentat în fig. 9.34, unde sînt trasate mai multe curbe reprezentînd viteze diferite de tratare, de la 24°C/h pînă la 300°C/h.

Curbele cu o viteză mare de ridicare a temperaturii de tratare (v_r = = 180...300°C/h) nu sînt indicate pentru tratamente la presiune normală deoarece pot produce fisuri în special prin expansiunea apei. Această modalitate de ridicare a temperaturii este indicată în cazul cofrajelor rigide şi etanşe.

Curbele cu o viteză medie de ridicare a temperaturii, cuprinsă între v_r = 36°C/h — 72°C/h, caracterizează procedeul propus de noi. Curbele de pantă mai mare (v_r = 72°C/h...54°C/h) sînt recomandate din punctul de vedere al productivităţii muncii, iar pentru a satisface condiţiile de calitate a produselor se recomandă curbele cu pantă mai mică (v_r = 45°C/h — 36°C/h).

Curbele foarte lente (v_r < 24°C/h) nu sînt eficiente economic prelungind nejustificat tratamentul.

Trebuie menţionat faptul că în cadrul tratamentului în CIF după procedeul nostru pentru această fază a cercetării, curbele de ridicare a temperaturii s-au făcut cu acelaşi consum de energie (198—200 Wh/m³).

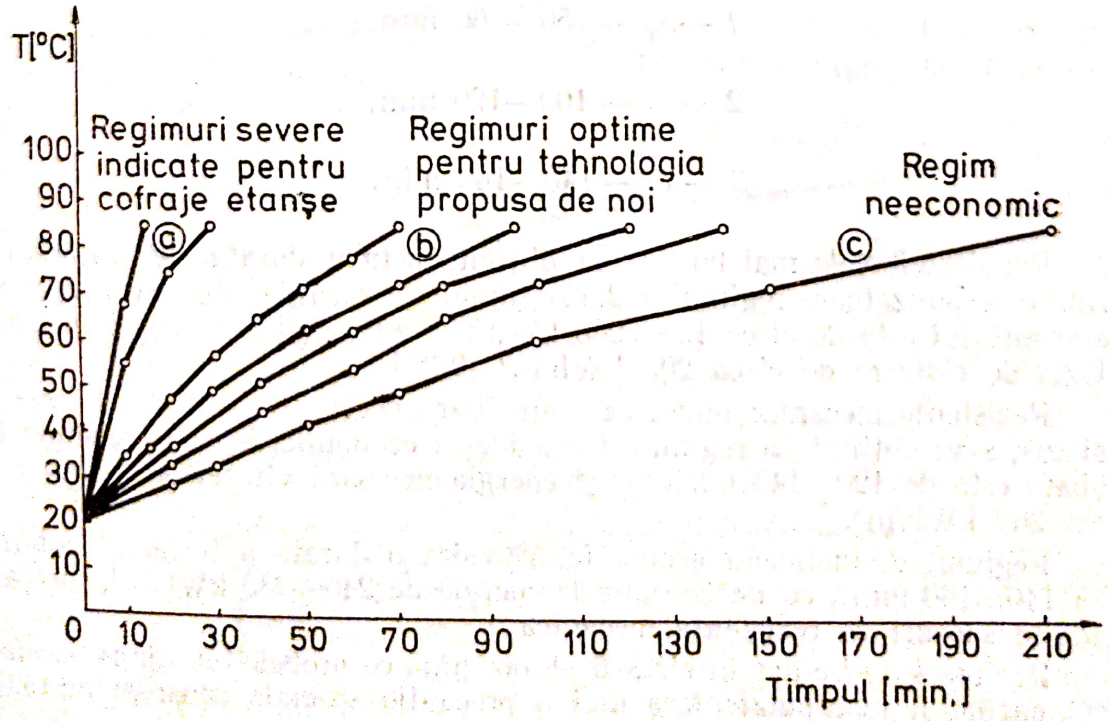


Fig. 9.34

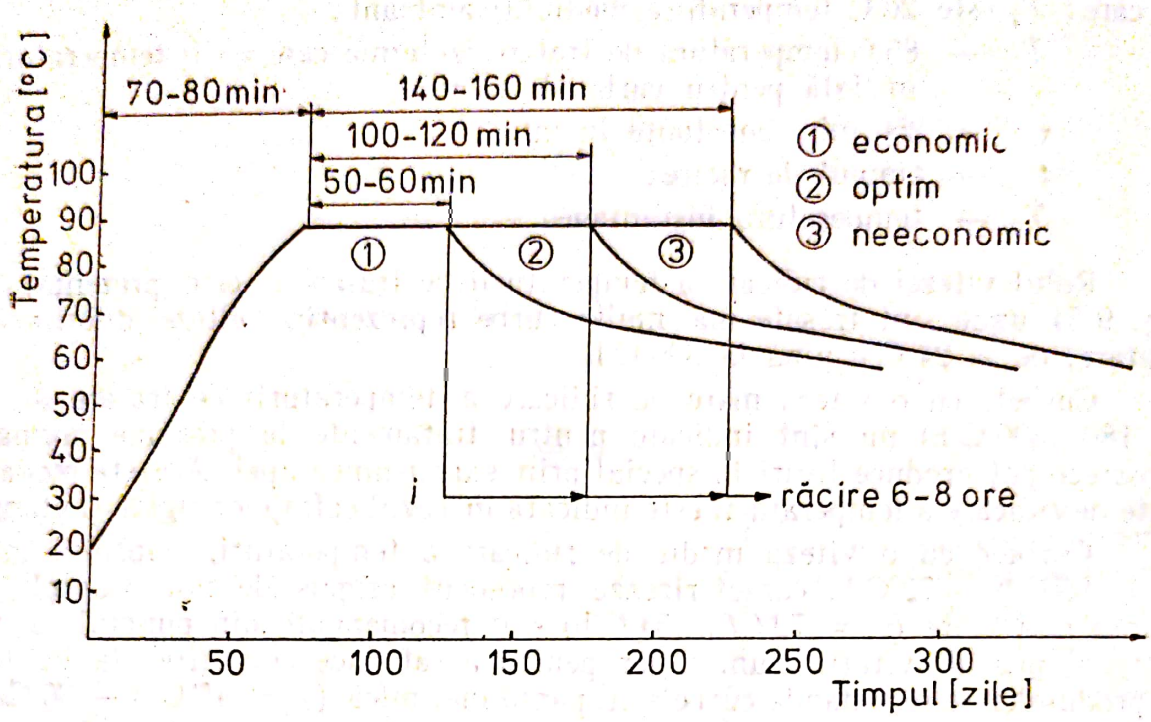


Fig. 9.35

Un alt parametru cu importanţă, este durata timpului de tratare izotermă t_i. În fig. 9.35 sînt reprezentate trei curbe de tratare izotermă cu următoarele durate:

1 — t_i — 50— 60 min.

2 — t_i — 100—120 min.

3 — t_i — 140—160 min.

Rezultatele cele mai bune s-au obţinut pentru durata de tratare izotermă corespunzătoare regimului *2*. Consumul de energie înglobată în cursul tratamentului este de circa 180—200 kWh/m³, adăugîndu-se energie necesară vitezei de ridicare de circa 200 kWh/m³ [9.30].

Rezistenţe mecanice bune, care nu diferă decît cu 10—15% de cele de mai sus, s-au obţinut cu regimul *1* considerat economic deoarece energia înglobată este de 120—140 kWh/m³ şi energia necesară vitezei de ridicare de circa 200 kWh/m³.

Regimul *3*, ineficient economic, necesită o durată a tratării izoterme t_i = 140...160 min., cu un consum de energie de 240—280 kWh/m³, nerealizîndu-se sporuri de rezistenţă mecanică.

Răcirea s-a efectuat în circa 6—8 ore pînă ce probele au ajuns la circa 40°C, putînd fi manipulate fără nici o precauţie specială deoarece au rezistenţe mari.

9.2.8. Efectul electroliţilor asupra întăririi şi proprietăţilor

Din literatura de specialitate [9.31, 9.32] se cunoaşte efectul adaosurilor de electroliţi asupra proceselor de întărire şi a proprietăţilor betoanelor în sistemele ciment-apă, ciment-cenuşă-apă, ciment-zgură-apă, zgură-var etc., betoanele fiind întărite în condiţii normale sau tratamente termice clasice (aburire, autoclavizare). Dat fiind caracterul nou al procedeului prin întărire în CIF, acţiunea electroliţilor nu a fost studiată. Pentru elucidarea influenţei acestora, au fost efectuate studii în Laboratorul pentru noi materiale şi tehnologii I.C.B. [9.33, 9.27] utilizînd drept electroliţi: $CaCl_2$, HCl, CaF_2, Na_2SiO_3 NaOH, Na_2CO_3 etc.

Efectul CaCl şi HCl. În fig. 4.18 *a*, *b* s-a prezentat acţiunea $CaCl_2$, similară cu a HCl asupra distrugerii peliculei sticloase de ordin micronic ale particulelor de cenuşă, în special sferice.

Distrugerea peliculei sticloase cu activitate redusă, datorită suprafeţei specifice minime şi a absenţei porozităţii, activează fenomenele de sorbţie şi chemosorbţie a $Ca(OH)_2$. În aceste condiţii se accelerează declanşarea reacţiilor dintre SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 şi $Ca(OH)_2$ cu formarea hidrocomponenţilor puşi în evidenţă în §3.

Prin introducerea a 2-5% $CaCl_2$ la activarea cenuşilor cu 13% $Ca(OH)_2$ şi întărire în CIF se obţine un spor de rezistenţă la 24 ore de circa 20-25% (fig. 9.36). Diferenţa de rezistenţă se diminuează pe parcurs, plafonîndu-se la 10-15%.

Este interesant de menţionat că pentru probele netratate în CIF şi întărite în mediu umed efectul $CaCl_2$ este pozitiv numai pînă la 28 de zile, ca apoi să se diminueze continuu pînă la 180 zile.

Această comportare diferenţiată îşi găseşte explicaţia în efectul complex şi convergent al întăririi în CIF care este deosebit de rapid, favorizînd for-

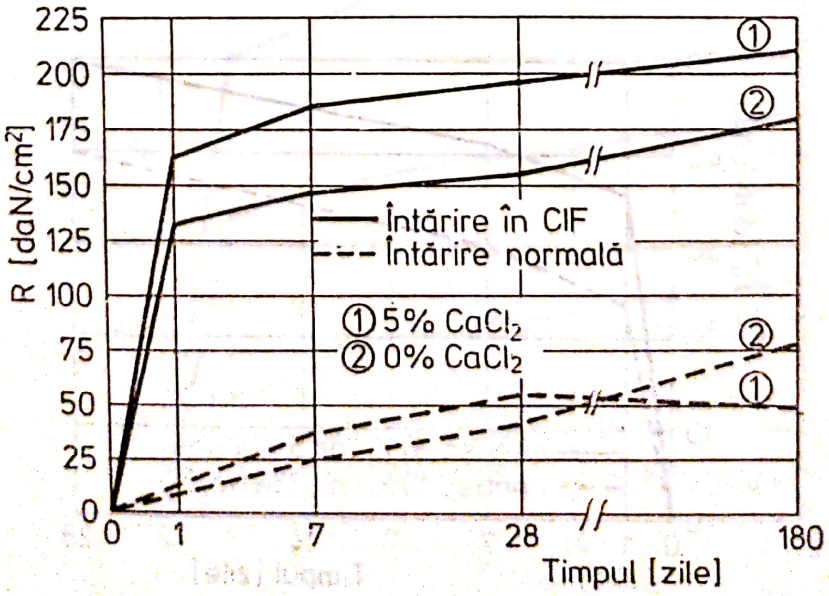


Fig. 9.36

marea complexului $C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot H_n$ cu mărire de volum într-o structură lipsită de legături de rezistenţă în sistem prin care se evită apariţia de tensiuni interne cu degradări de rezistenţă. La probele întărite normal, scăderile de rezistenţă după 28 de zile sînt probabil rezultautul formării mai lente a hidrocloraluminaţilor, iar efectul măririi de volum determină apariţia de tensiuni urmată de microfisurare, cu consecinţe negaitve asupra evoluţiei rezistenţelor.

Este posibil ca efectul deosebit al $CaCl_2$ în CIF să fie corelat şi cu creşterea bazicităţii sistemului ($pH >$) prin dizolvarea unor cantităţi sportite $Ca(OH)_2$.

Schiwite şi alţii [9.32], studiind influenţa $CaCl_2$ asupra hidratării şi întăririi silicaţilor de calciu din zgură, au ajuns la concluzia că rolul hotărîtor îl are bazicitatea din sistem. Relaţia de interdependenţă este cvasiliniară, efectul clorurii crescînd cu bazicitatea în succesiune:

$$C_2S > C_3S_2 > CS$$

Din studiul sistemului $CaO—Al_2O_3—CaCl_2—H_2O$ (v.§3) a rezultat că complexul $C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot H_n$ se descompune în $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot H_n$ cu eliberare de $CaCl_2$ care poate avea două efecte antagonice: primul de distrugere a structurii prin fixarea $Ca(OH)_2$ în ocxicloruri şi $C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot H_n$ nelegat în prima etapă, fapt ce ar explica scăderile de rezistenţă la betoanele cu cenuşă întărite normal.

Al doilea efect are o acţiune pozitivă asupra rezistenţelor prin efectul de coagulare a gelurilor termoritice şi intercalarea ionilor de Cl^- în structura CSH [9.33].

Acţiunea HCl este abaloagă cu a $CaCl_2$, întrucît prin reacţia cu $Ca(OH)_2$ se formează $CaCl_2$ şi H_2O. Efectul CaF_2 studiat de noi, deşi similar ca mecanism cu cel al $CaCl_2$ este mai accentuat prin distrugerea rapidă a peliculei

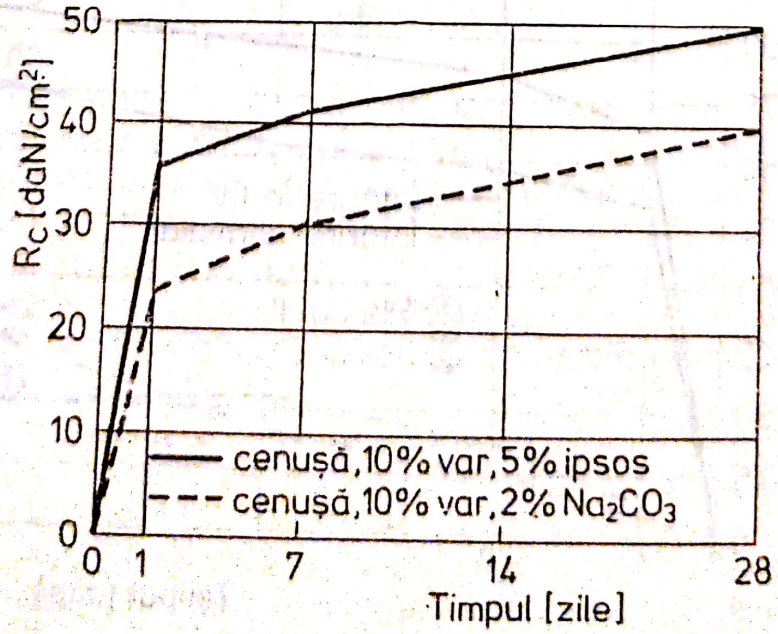


Fig. 9.37

sticloase, evitînd operaţia de măcinare pentru reactivarea cenuşilor, ca şi în cazul $CaCl_2$, dar nu se recurge la utilizarea în practică, dat fiind preţul de cost ridicat şi riscuirile de tocxicitate.

În ceea ce priveşte efectul adaosului de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (5%) şi a Na_2CO_3 (2%) (fig. 9.37) se constată o activare mai eficientă a sulfatului de caclciu. prin modificarea favorabilă a schimbului ionic între silicaţi şi aluminaţi (Cx, Sy, Hz, Cx', Ay', Hz') în cadrul sistemelor complexe (fig. 9.39 *a*, *b*). Explicaţia rezidă din faptul că în prezenţa $Ca(OH)_2$ şi Al_2O_3 se formează rapid şi în cantităţi suficient de mari compusul $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot H_{31}$ care participă la structura de rezistenţă prin cristalele multiple şi fine cu rol de armare a gelurilor tobermoritice.

În cazul procedeului nostru nu prezintă importanţă dacă se substituie ghipsul cu $CaSO_4$ (ipsos) întrucît în CIF mecanismul de reacţie se desfăşoară după alte mecanisme — care nu permit fo marea de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ cristalin care să se depună pe reactanţi frînînd reacţia.

Adaosul de Na_2CO_3 are o contribuţie mai puţin importantă, probabil din cauza unor modificări defavorabile echilibrului ionic prin disocierea în $CO_3^{2-} + 2Na^+$. Anionul CO_3^{2-} se combină cu ioni de Ca^{2+} diminuînd cantitatea de var necesară reacţiilor pentru formarea CSH, CAH, hidrogranaţi etc.

Un argument în favoarea acestei afirmaţii îl constituie rezultatele din fig. 9.38, unde prin mărirea cantităţii de var, rezistenţele au cerescut considerabil, întrucît s-a echilibrat cantitatea optimă necesară activării cenuşii

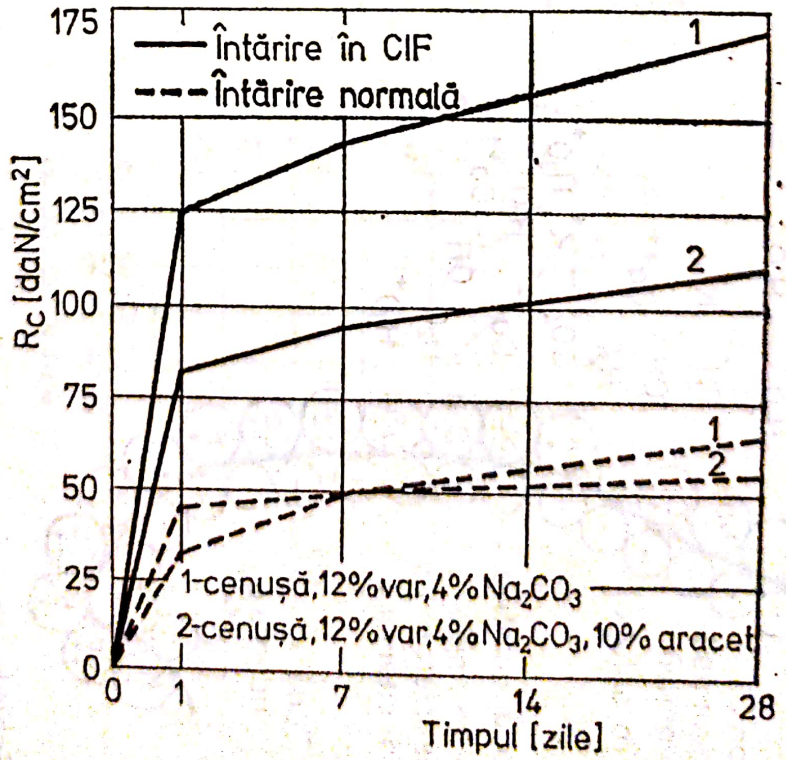
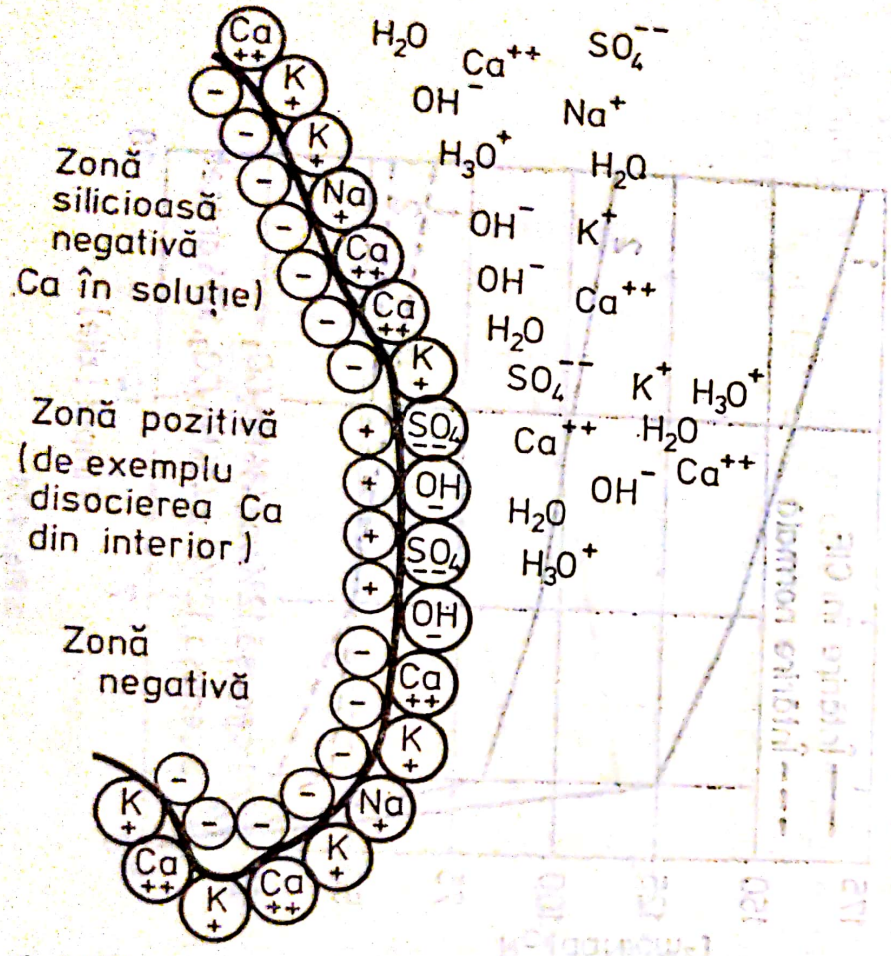
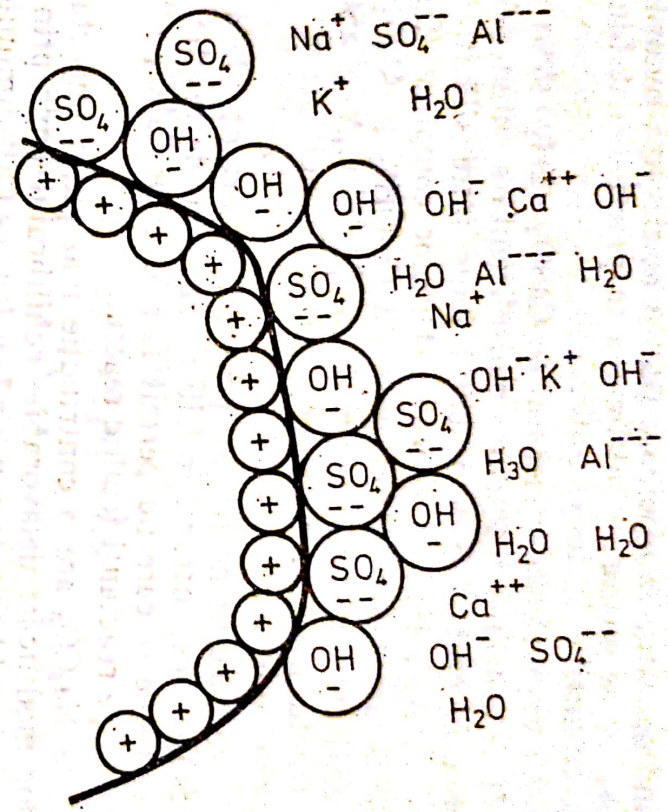


Fig. 9.38



Schimb ionic în cazul silicaților

a



Schimb ionic în cazul aluminaților

b

Fig. 9.39

Mecanismul de reacţie al electroliţilor a fost urmărit şi pe cale electroconductometrică (fig. 9.40 *a*, 9.40 *b*).

Rezistenţa electrică a pastelor cu adaos de ipsos este mai mare decît a celor cu adaos de $CaCl_2$. Constatarea este normală întrucît $CaSO_4$ reacţionează mult mai rapid în sistemul cenuşă-var cu formare de etringit insolubuil care diminuează cantitatea de ioni participanţi la electroconducţie. Aceste rezultate se extrapolează şi pe probele întărite pînă la 7 zile.

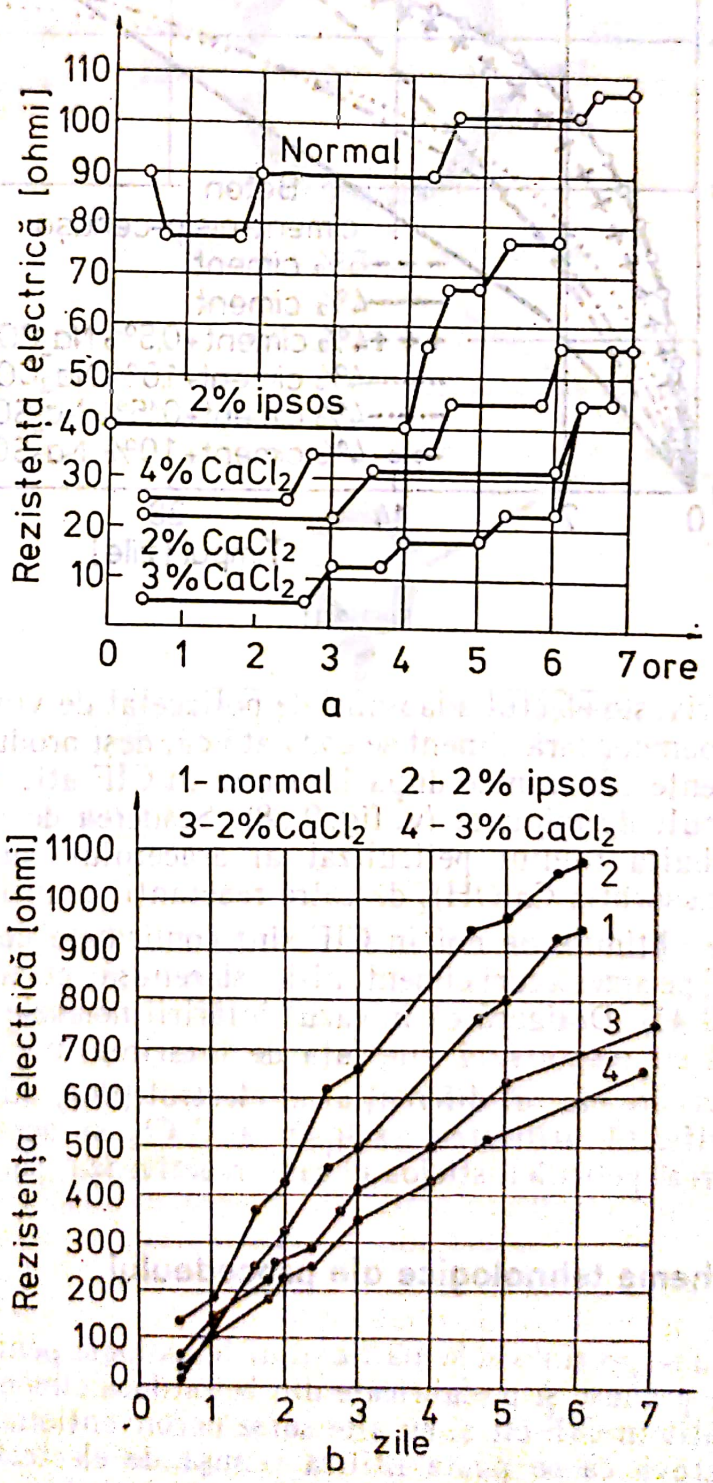


Fig. 9.40

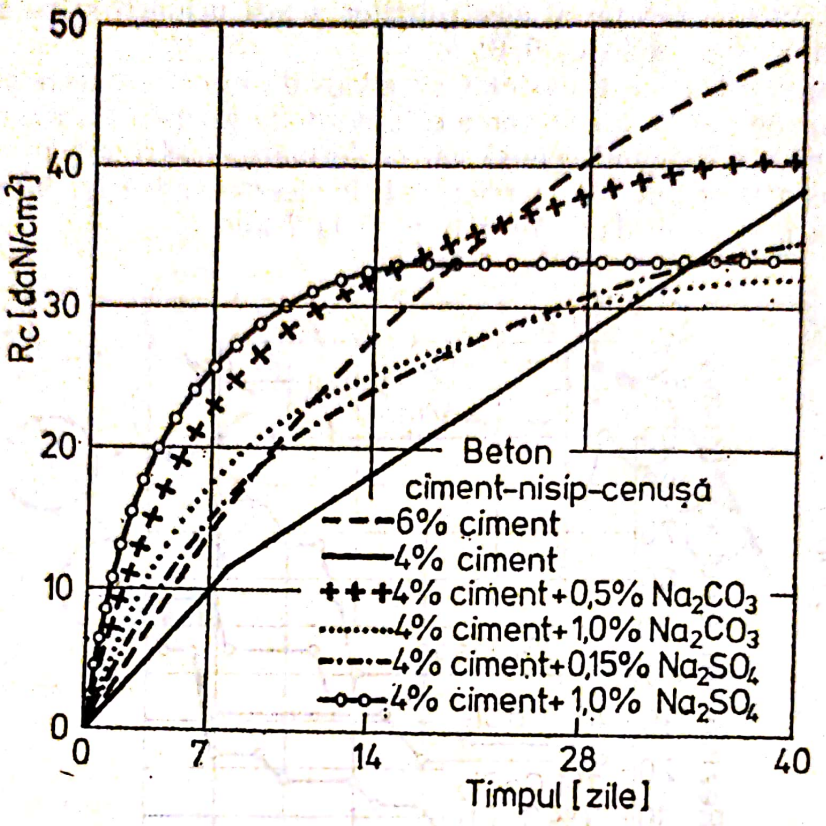


Fig. 9.41

În ceea ce priveşte efectul adaosului de poliacetat de vinil (aracet) direct la prepararea betoanelor fără ciment se constată că, deşi produce o plastifiere a pastelor, rezistenţele mecanice după întărirea în CIF atît la o zi, cît şi la 28 de zile sînt mult ddiminuate (v. fig. 9.38). Scăderea de rezistenţă înacest caz trebuie atribuită rolului peliculizat al aracetului care îmbibă parţial adsorbţia şi ch mosorbţia $Ca(OH)_2$ de către reactanţii cenuşii.

Rezultatele obţinute de noi în CIF sînt confirmate de către cercetările lui Jarrige [9.34] pe amestecuri ciment, nisip şi cenuşă, cu adaosuri de Na_2SO_4 şi Na_2CO_3 (fig. 9.41). Desigură că în cazul întăririi normele rezistenţeele sînt foarte reduse la 1 zi, respectiv 7 zile faţă de întărirea în CIF.

Avînd în vedere efectul diferenţial al electroliţilor, după opinia noastră, considerăm justificată utilizarea exclusiv a $CaCl_2$ şi aceasta preponderent pentru distrugerea peliculei sticloase care reactivează particule de cenuşă.

9.2.9. Scheme tehnologice ale procedeului

În fig. 9.42 se prezintă schema fluxului tehnologic pentru obţinerea unei game variate de produse şi prefabricate din beton fără ciment armate şi nearmate, întărite atît în CIF cît şi cu alte surse neconvenţionale în curs de brevetare. Se observă că se poate utiliza cenuşa de electrofiltru cu sau fără alte materiale cu activitate hidraulică (cenuşi de haldă, cenuşi vulcanice,

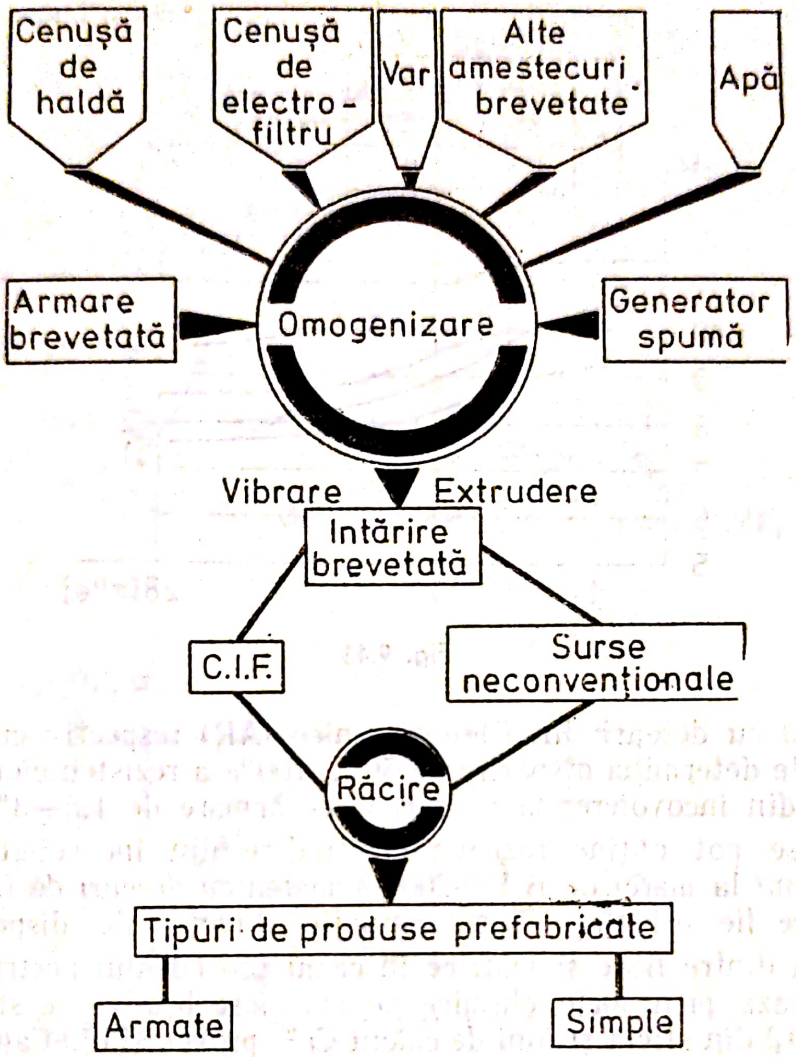


Fig. 9.42

şlamuri etc.). În funcţie de mărcile de beton redate în §9 se stabilesc cantităţile de materiale dozate gravimetric sau volumetric.

O fază importantă a fluxului tehnologic este omogenizarea materiilor prime care se efectuează în malaxoare cu amestecare forţată obişnuită sau de turaţii mărite. La omogenizarea amestecului pot fi introduse substanţe spumante, beton întărit în CIF sau în surse neconvenţionale. Se prevede, de asemenea, posibilitatea armării cu fibre de sticlă zirconică, iar după cercetările noastre [9.35] armarea cu deşeuri de sticlă obişnuită care deschide noi perspective produselor şi prefabricatelor din beton.

În tehnologia noastră utilizarea fibrelor de sticlă obişnuită este posibilă, asigurînd obţinerea de performanţe similare cu ale fibrelor de sticlă specială. Acest lucru este determinat de faptul că *p*H-ul amestecurilor este de 10,5 la amestecare ca să scadă la 8 la 28 de zile, fig. 9.43. (v. curba *2*). Drept criteriu de apreciere a *p*H-ului se iau valorile amestecului *2*, întrucît constituie compoziţiile de bază (cenuşă + var) indiferent de introducerea şi altor substanţe activante (v. §3.2).

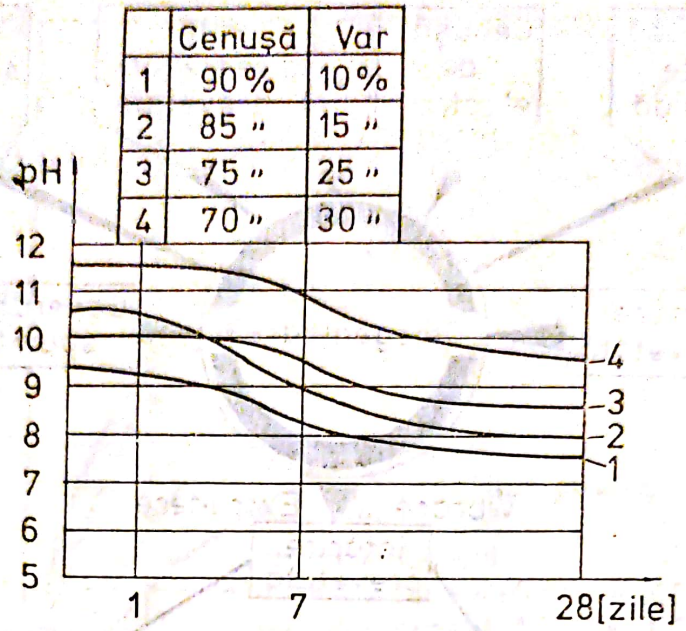


Fig. 9.43

Armarea cu deşeuri din fibre zirconice (AR) respectiv cu deşeuri din fibre obişnuite determină o sporire de 50 ... 100% a rezistenţelor la tracţiune şi întindere din încovoiere, la un rocent de armare de 1,5—3%.

Astfel se pot obţine rezistenţe întindere din încovoiere de ordinul 50—85 daN/cm² la mărci de B 100-200. Armarea cu deşeuri de fibre de sticlă se poate face fie orientate după anumite direcţii fie dispers eterogen.

Adrenţa dintre fibre şi matrice în cazul procedeului nostru considerăm că se realizează prin forţe chimice de chemiosorbţie ce se stabilesc între tetraedri (SiO_4) din sticlă şi ioni de calciu Ca^{2+} proveniţi din $Ca(OH)_2$ utilizat ca activator şi care sînt mult superioare forţelor de aderenţă fizică.

Dat fiind caracterul acid al armăturilor din fibră de sticlă obişnuită şi al legăturilor Si—O—Si din cenuşă apare improbabilă şi greu de acceptat părerea lui Majudar [9.48] conform căreia aderenţa chimică este rezultatul atacului ionilor de OH^- asupra structurii Si—O—Si din fibre.

Dificultatea însuşirii unei asemenea interpretări rezultă din coincidenţa sarcinilor cu caracter negativ a ambelor grupe (OH^- şi SiO_4^{4-}).

O descriere mai amplă a modalităţilor armării fibrei de sticlă obişnuită inclusiv a deşeurilor din fibre se găseşte în lucrarea noastră [9. 35].

Fibrele de sticlă obişnuite nu se pot utiliza în betoanele de ciment întrucît la $pH = 12$ se corodează în timp prin reacţia determinată de caracterul lor acid şi mediul bazic al betonului [9.36, 9.37].

După amestecarea compoziţiilor urmează faza de compactare care în funcţie de tipul produselor şi prefabricatelor se poate efectua prin vibrare uşoară, extrudere, presare etc.

Produsele rămîn în tipare un timp de prematurare între 5 şi 10 ore după care se decofrează şi se introduc sub formă paletizată în tunelul de întărire

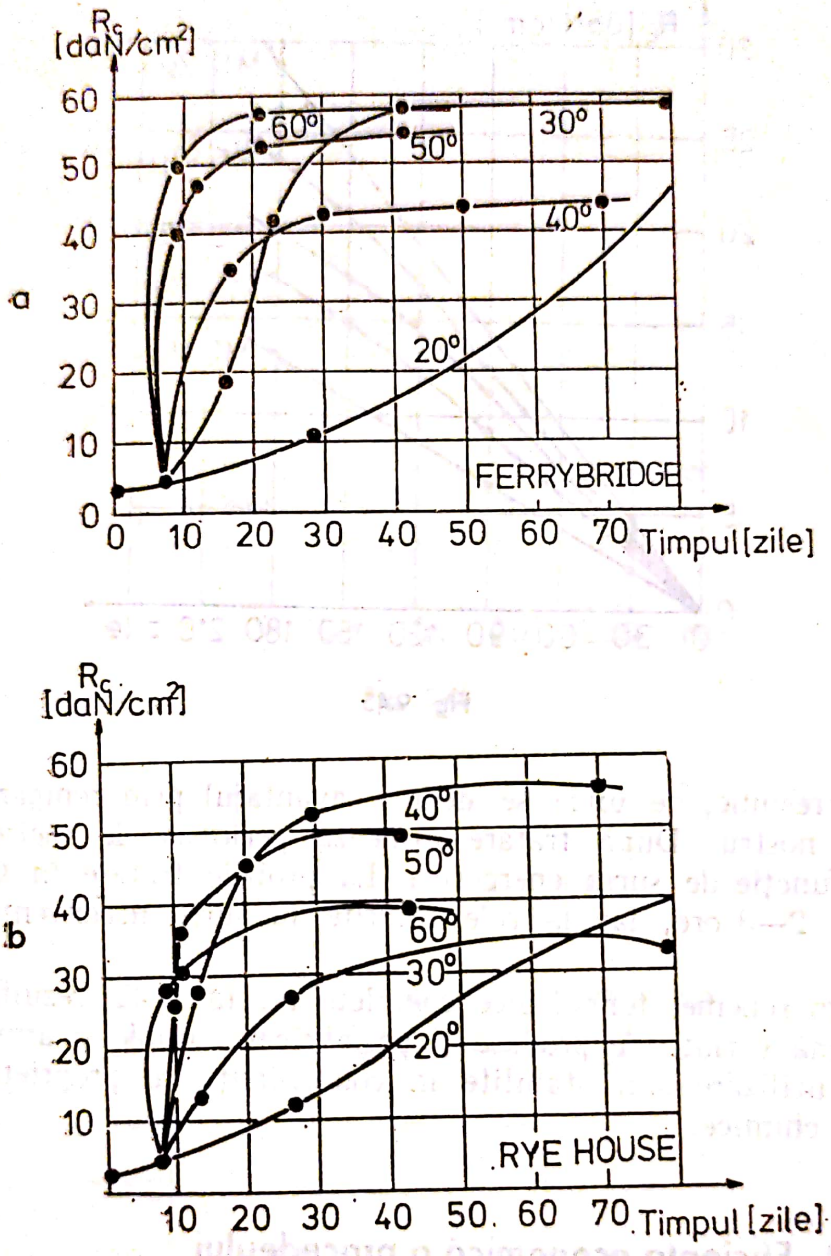


Fig. 9.44

în CIF, respectiv întărirea cu surse neconvenţionale conform cercetărilor [9.25]. Întărirea şi optimizarea tratamentelor în CIF au fost studiate în 9 § 2.6—2.7).

Această operaţie asigură formarea structurii de rezistenţă şi durabilitate prin reacţiile dintre componenţii cenuşii, respectiv ai altor substanţe hidraulice cu $Ca(OH)_2$, sau deşeu din carbid, cu formare de CSH, CAH, serii de hidrogranaţi etc. În cazul întăririi în surse neconvenţionale, durata de tratare este mai lungă asigurînd totuşi rezistenţe mai mari comparativ cu cele obişnuite prin înrtărire normală, (la termene echivalente).

Cercetările engleze [9.38] au scos în evidenţă efectul temperaturii (fig. 9.44 *a*, 9.44 *b*) al dimensiunilor particolelor (fig. 9.45) asupra rezisten-

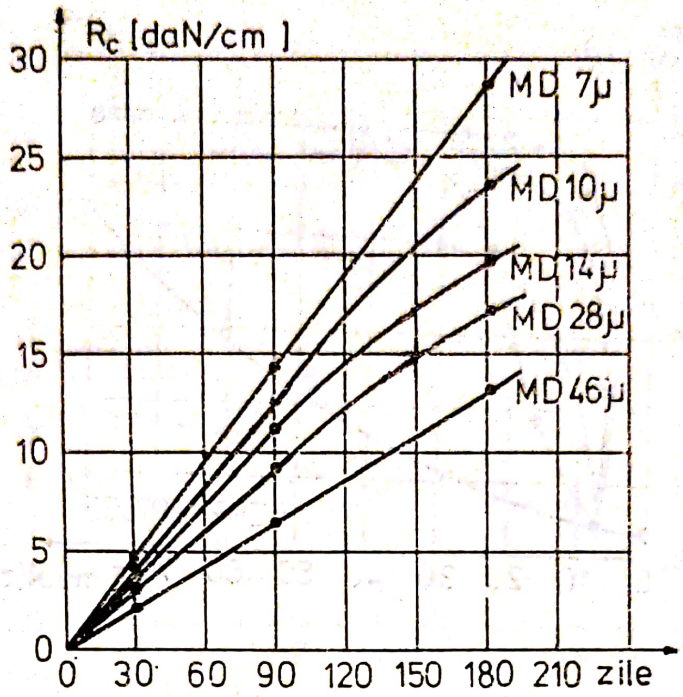


Fig. 9.45

ţelorla compresiune, de unde se deduce avantajul prin comparaţie clar al procedeului nostru. După tratare urmează perioada de răcire care este diferită în funcţie de sursa energetică. La probele tratate în CIF, răcirea durează circa 2—3 ore, iar la cele întărite în surse neconvenţionale pînă la 5 ore.

Conform schemei tehnologice complete (v. fig. 9.42) rezultă că se pot obţine o gamă variată de produse şi prefabricate simple şi armate a căror domenii de utilizare sînt stabilite în concordanţă cu proprietăţile fizico-mecanice şi chimice.

9.2.10. Eficienţa economică a procedeului

Prin comparaţiile cu tehnologiile cunoscute pînă în prezent, procedeul experimentat de noi se caracterizează printr-o eficienţă tehnico-economică mult superioară, aşa după cum rezultă din analiza costurilor specifice de materiale şi energie, fig. 9.46, cît şi din energia înglobată în funcţie de marca betonului prefabricat, fig. 9.47. Din analiza costurilor din fig. 9.46 rezultă o economie de 37—42% ţinînd seama şi de cheltuielile de transport în comparaţie cu diverse mărci de beton prefabricat. În ceea ce priveşte energia înglobată, criteriul esenţial al eficienţei economice în conjunctura actuală, rezultă că procedeul experimental de noi realizează o economie între 53—64% faţă de tehnologiile actuale pentru diverse produse din beton prefabricat.

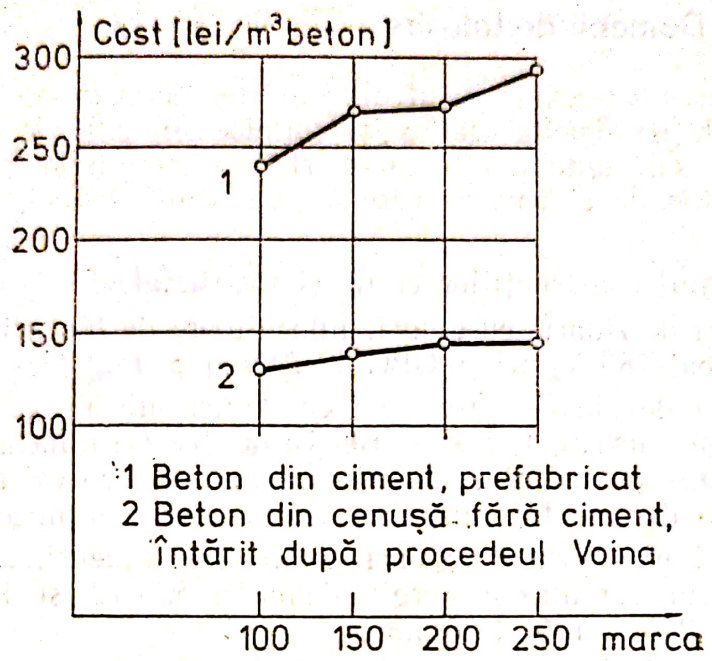


Fig. 9.46

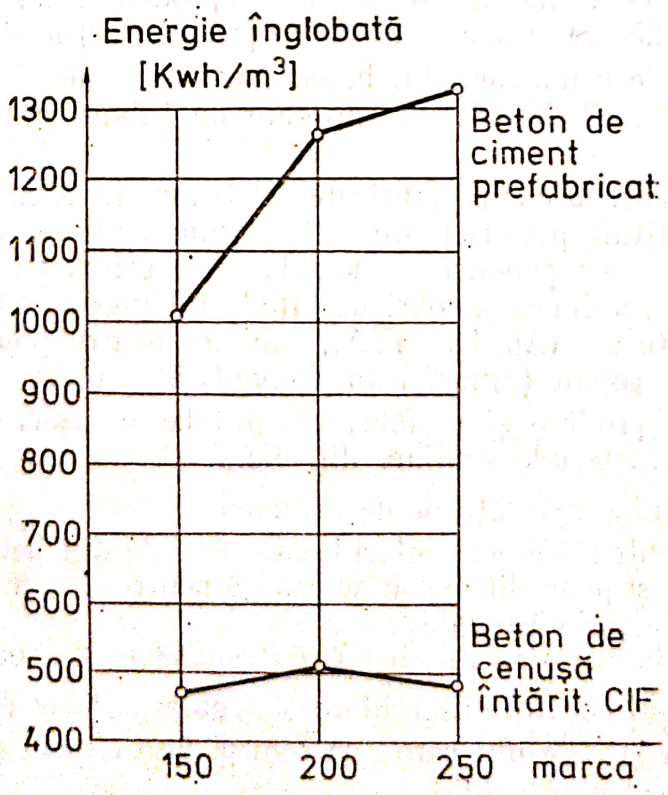


Fig. 9.47

9.2.11. Domenii de folosire

În stabilirea domeniilor de utilizare s-a respectat principiul concordanţei dintre proprietăţile fizico-mecanice şi chimice şi solicitările complexe din exploatare. Nu s-au ignorat nici caracteristicile produselor şi prefabricatelor clasice din beton de ciment pe care le substituie. Principalele domenii de utilizare:

În domeniul construcţiilor civile şi industriale

— blocuri de zidărie cu goluri, înlocuitoare de blocuri din b.c.a. GBN 50/650 cu ρ_v real 780 kg/m³ şi GBC 50/700 cu ρ_v real 840 kg/m³;

— blocuri de zidărie pline sau cu goluri înlocuitoare de blocuri din beton cu agregate uşoare BU 50 — BU 75 de diverse dimensuuni care pot fi majorate în cazul procedeului nostru, întrucît la echivalenţa de rezistenţă rezultă reduceri de densităţi, implicit ale conducţiei termice şi fonice;

— blocuri pline sau cu goluri de diverse dimensiuni înlocuitoare de cărămizi şi blocuri ceramice din argilă de marcă 50—125 şi dimensiuni 240 × × 115 × 63 şi 240 × 115 × 88 mm;

— blocuri pline sau cu goluri, inclusiv cărămizi înlocuitoare de cărămizi cu goluri verticale GVP cu dimensiuni 240 × 115 × 63;

— elemente prefabricate uşoare pentru închiderea halelor industriale;

— plăci termoizolatoare din beton de cenuşă pline sau cu goluri verticale înlocuitoare de plcăci din b.c.a.;

— bolţari de mină din beton de subprodus C fără ciment de marca B 200 SC — B 250 SC înlocuitori de bolţari din beton de ciment;

— tuburi de canalizare din beton din subprodus C sau din cenuşă de marca B 200 T — B 250 SC înlocuitoare de tuburi similare din beton de ciment;

— diverse produse şi prefabricate din beton armat cu deşeuri de fibră de sticlă, care substituie produsele din beton armat cu fibre speciale din import, pentru realizarea de: panouri termoizolatoare, grinzi cu zăbrele, tuburi de canalizare şi de presiune, panouri de faţadă („Kingston-on-Thames" Anglia), panouri arhitecturale (Alaska, SUA), tabliere pentru poduri (South Wales, Anglia) bariere zgomot (linia ferată Tokyo-Osaka) etc.;

— diverse produse şi prefabricate din beton uşor, simplu sau armat, înlocuitoare de materiale similare din b.c.a.

În domeniul construcţiilor de drumuri

— dale pentru drumuri înlocuitoare de dale din beton de ciment;

— blocuri şi plăci din beton de cenuşă pentru drumuri de acces în construcţii edilitare şi industriale;

— borne indicatoare din beton de cenuşă fără ciment.

În domeniul construcţiilor hidro şi regularizări de rîuri

— blocuri şi dale din beton de cenuşă fără ciment pentru regularizări de rîuri, construcţii de diguri;

— dale pentru impermeabilizarea canalelor de irigaţie.

În domeniul construcțiilor TC

— bornă de beton de cenușă fără ciment pentru indicator cablu TC;
— bloc întreg cu 4 canale pentru conducte TC;
— plăci pentru acoperirea canalelor cu cabluri TC, din beton cu cenușă fără ciment.

9.3. ALTE PROCEDEE

9.3.1. Procedeul Alsică

Acest procedeu a fost cercetat și experimentat de către Institutul Politehnic Cluj [9.13]. la fabrica de la Aghireșu. Ca materii prime s-au folosit cenușile și zgurile de termocentrală activate cu 8-12% $Ca(OH)_2$ și 5% ciment. S-au executat blocuri de zidărie întărite prin autoclavizare, conform diagramei 9.48. Probabil că blocurile nu au îndeplinit condițiile de rezistență și durabilitate, întrucît în faza a doua s-a trecut la o activare cu ciment de 150 kg/m³, care după 12 ore de tratament termic la 8 at, asigurau rezistențe de 8 —120 daN/m² la o densitate aparentă de 1 400 kg/m³. Procedeul Alsică, fiind mare consumator de lianți și energie pentru realizarea unei game restrînse de materiale cu caracteristici medii a fost utilizat pe scară restrînsă, fiind în curs de abandonare.

9.3.2. Betoanele celulare autoclavizate

Betoanele celulare autoclavizate pe bază de cenuși se fabrică în România (Doicești), Polonia [9.39], Anglia [9.40] etc. Ținînd seama de faptul că tehnologiile, produsele și caracteristicile acestora sînt cunoscute, se va face o succintă referire la ele în comparație cu produse.e și prefabricatele din beton

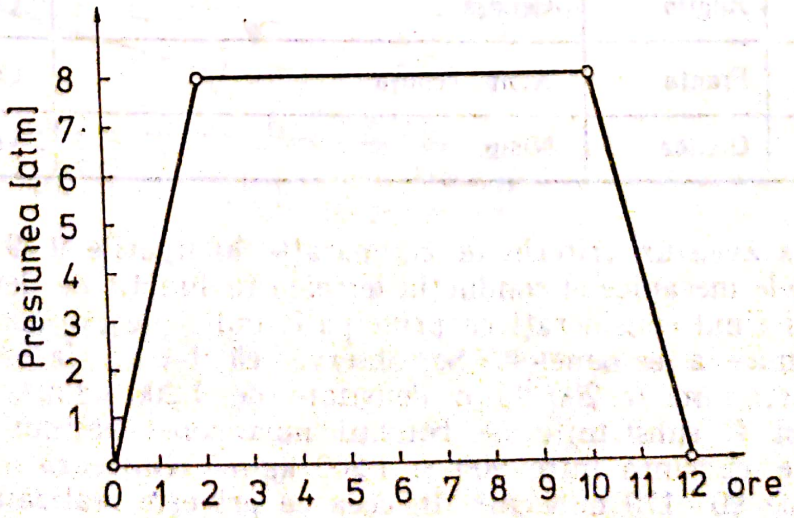


Fig. 9.48

fără ciment întărite în CIF. La noi în țară se fabrică mai multe tipuri de produse și prefabricate din b.c.a., din cenușă și var, prin autoclavizare. Dezavantajul acestor produse față de tehnologia propusă de noi constă în faptul că nu poate utiliza decît cenușa de electrofiltru activată cu consumuri ridicate de var și întărite prin autoclavizare la 12—16 at cu durată medie de 12 ore.

În aceste condiții se realizează b.c.a. de mărci 35 și foarte dificil 50. Se impune o revizuire a actualelor concepții pricvind compozițiile și întărirea betonului celular pentru a-l readuce în domeniul materialelor mai puțin energo-intensive.

Tehnologiile din alte state sînt date în tabelul 9.6. Se observă că, cu excepția procedeului Ytong, Dansk Gasbeton axate pe folosirea ca activiator a varului pentru cenuși, restul sînt consumatoare de ciment utilizînd într-o mai mică măsură cenușa combinată cu nisip.

Tabelul 9.6

Denumirea	Țara	Materii prime principale	
		Agregat	Liant
Durox	Suedia	Sisturi bituminoase	Ciment
Ytong	Suedia	Cenușă de termocentrală, zguri	Var
Siporex	Suedia	Nisipuri	Ciment
Danskgasbeton	Danemarca	Nisip, cenușă de termocentrală	Ciment sau var
Gasbeton	R.F.G.	Cenușă + nisip, cenușă, nisip	Ciment, var
Ba lit	Austria	Nisip	Ciment
Celcon	Anglia	Cenușă	Ciment
Sicel	Franța	Nisip, cenușă	Ciment
Calsilox	Olanda	Nisip	Var + ciment

Pentru a avea un criteriu de comparație în figurile 9.49 și 9.50 sînt date rezistențele mecanice și conducția termică în funcție de densitate, acești trei parametri fiind considerați ca principalii indici de evaluare a eficienței tehnico-economice a betoanelor. Se observă că b.c.a., fabricat în Anglia realizează mărci pînă la 200 la o densitate de 1 200 kg/m³, iar b.c.a. de rezistență, pot fi substituite de betonul microporos obținut de noi, care la o densitate cuprinsă între 900 și 1 200 kg/m³ realizează o rezistență la compresiune de 90—170 daN/cm². În ceea ce privește realizarea betoanelor celulare obținute, după procedeul nostru (fig. 9.51) acestea acoperă domeniul

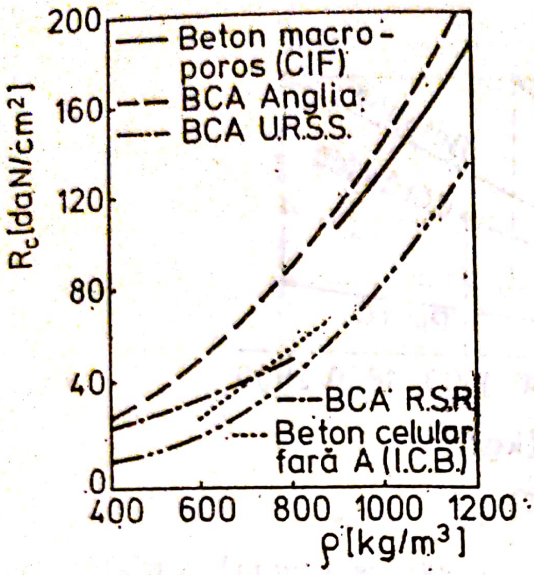


Fig. 9.49

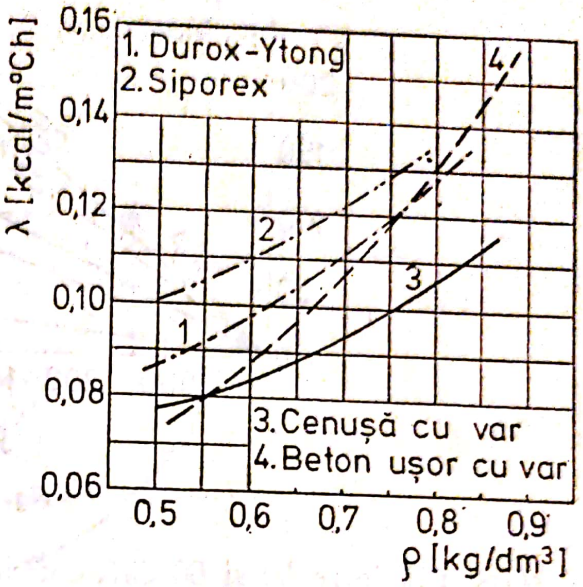


Fig. 9.50

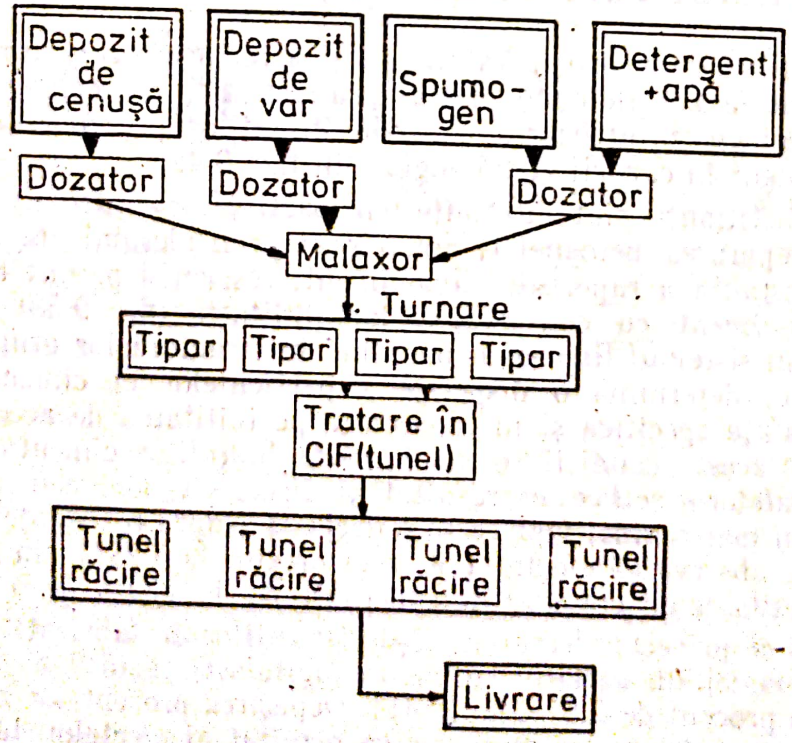


Fig. 9.51

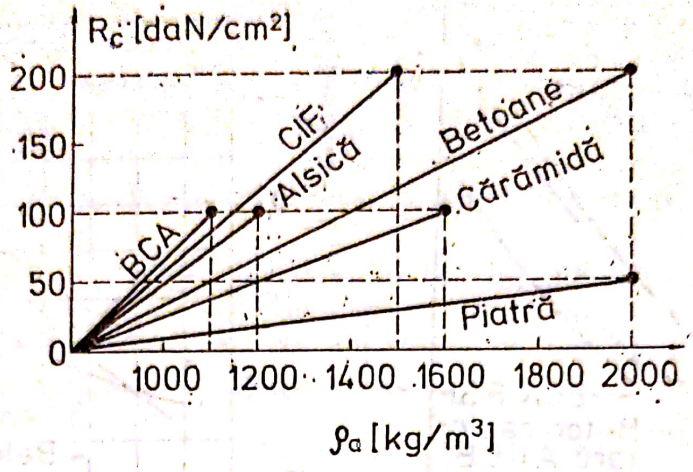


Fig. 9.52

de rezistenţă între 30 şi 60 daN/cm² la $\rho = 600...900$ kg/m³. Variaţia coeficientului α în funcţie de ρ se înscrie în limitele cunoscute fără a mai fi necesare comentarii. Avantajele obţinerii betonului celular din cenuşă şi var întărite în CIF sau cu surse neconvenţionale conjugate cu diversitatea de produse impune trecerea la extindere a acestui procedeu, fiind superior şi prin $I_{cc} = \frac{R_c}{\rho_a}$ (fig. 9.52) tuturor procedeelor cunoscute.

9.4. EFECTUL SUPERPLASTIFIANŢILOR ASUPRA BETOANELOR

În vederea ameliorării lucrabilităţii şi a reducerii raportului apă/liant, cu consecinţele favorabile cunoscute asupra structurii de rezistenţă şi durabilitate se precomizează utilizarea superfluidifianţilor pentru obţinerea betoanelor fără ciment în cazurile tehnologiei din fig. 9.42.

Superplastifianţii sînt substanţe tensioactive care introduse în cantităţi reduse la prepararea betoanelor, ameliorează considerabil lucrabilitatea la păstrarea constantă a raportului apă-ciment, respectiv permit reducerea raportului apă-ciment cu conservarea lucrabilităţii (fig. 9.53). Substanţele tensioactive în sistemul liant-apă, posedînd în structura lor grupări de polarităţi diferite, determină o dispersie a particulelor de ciment (fig. 9.54), mărind suprafaţa specifică şi în consecinţă posibilitatea de accelelrare a hidratării. În aceste condiţii se ameliorează hidrofilia cimentului, iar prin mărirea suprafeţei specifice, ca rezultat al disperisei, fenomenele de priză şi întărire devin mai rapide, fapt ce se reflectă şi asupra rezistenţelor mecanice (fig. 9.55). Se observă că efectul LSC este maxim la 0,25% din greutatea cimentului, rezitsnţelor crescînd considerabil de la vîsrta de o zi la 7 zile.

În ceea ce priveşte efectul superplastifianţilor de fabricaţie franceză, pe bază de formaldehidă naftalin sulfonată (agilplast), rezultă că are un efect maxim la un procent de 2,5—3% [9.41]. Depăşirea procentelor optime determină reducerea rezistenţelor mecanice ca rezultat al efectelor hidrofobizante care devin preponderente anulînd efectul de ameliorare a lucrabilităţii, res-

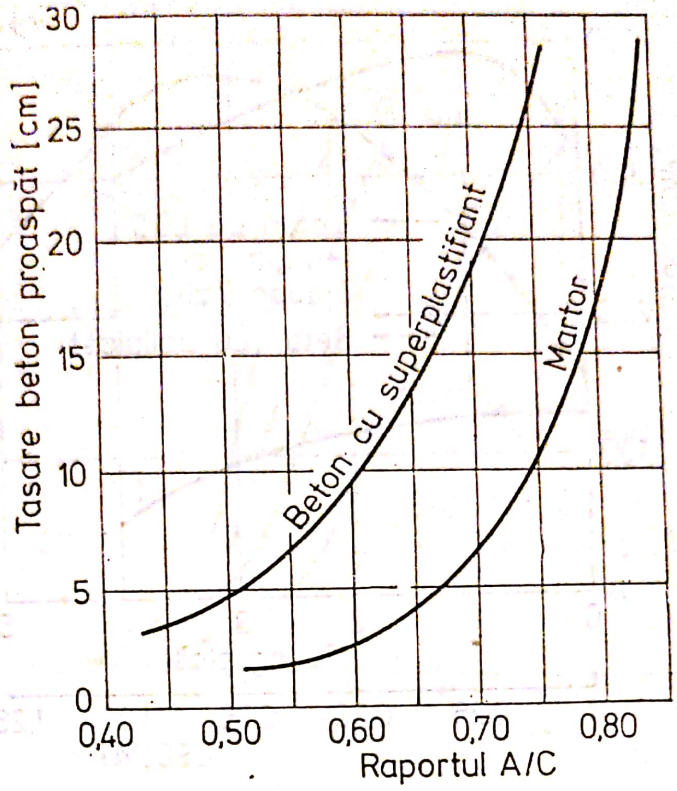


Fig. 9.53

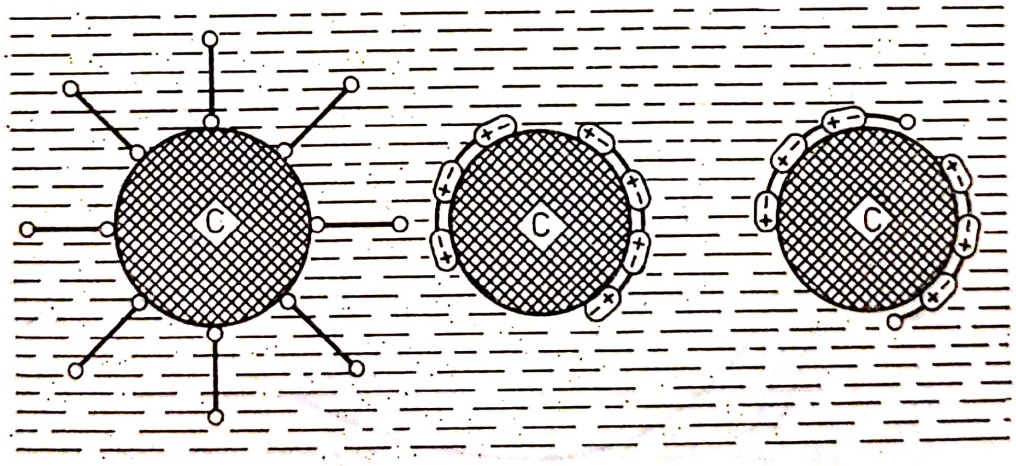


Fig. 9.54

pectiv de reducere a raportului *A/C* (fig. 9.56). Adsorbţia superplastifianţilor la suprafaţa granulelor de ciment modifică proprietăţile reologice (fig. 9.57), reflectate prin reducerea frecărilor interioare, dezaglomerarea particulelor, tendinţa de sehgregare a apei.

Superplastifianţii diminuează considerabil şi vîscozitatea structurală a pastelor de lianţi, efectul fiind dependent atît de tipul, cît şi de cantitatea de aditiv (fig. 9.58) Se observă că superplastifianţii produşi de ICECHIM

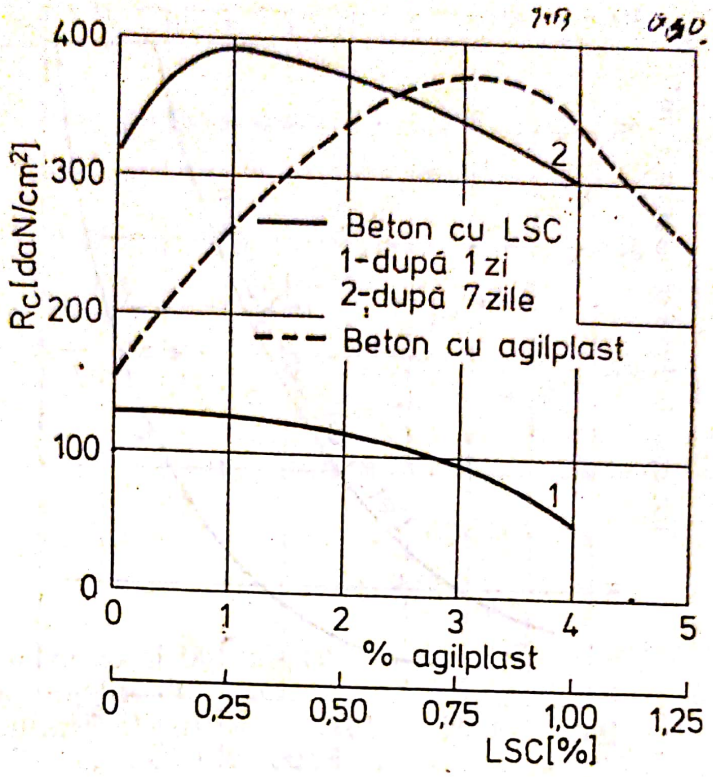


Fig. 9.55

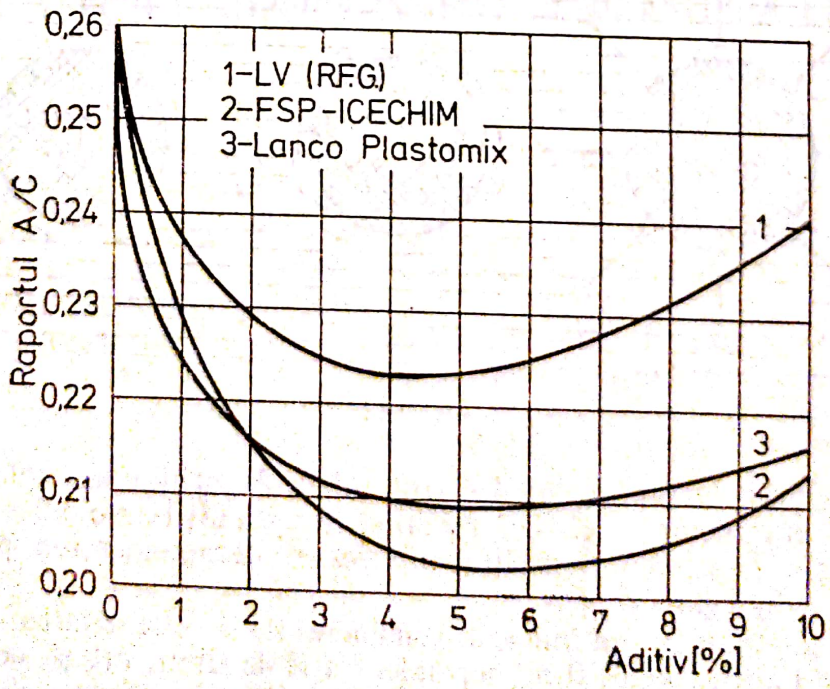


Fig. 9.56

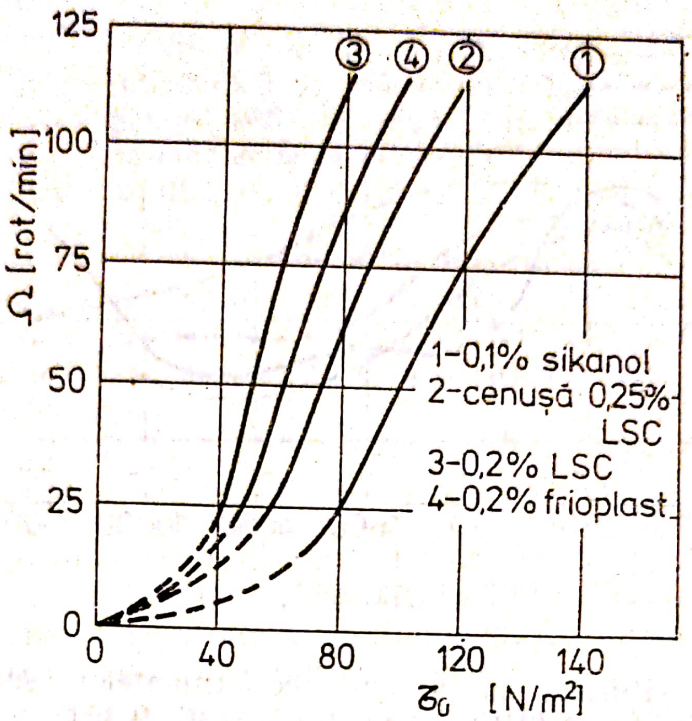


Fig. 9.57

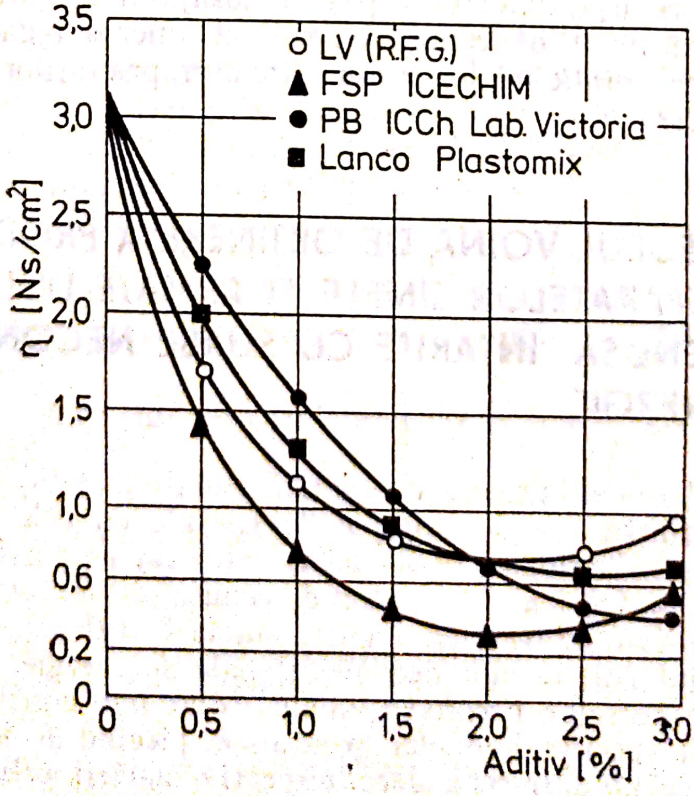


Fig. 9.58

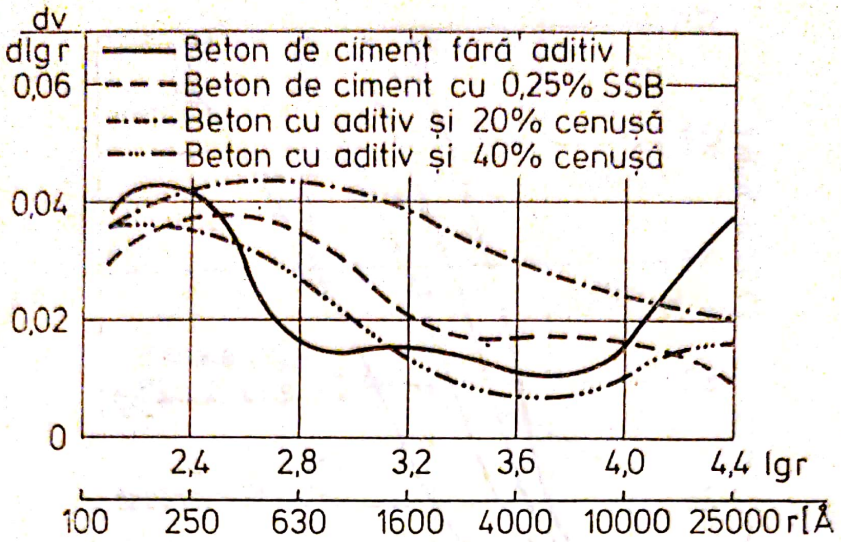


Fig. 9.59

[9.42; 9.52] se situează la nivelul performanțelor superplastifianților obținuți în diverse țări: [9.43], 9.44, 9.45, 9.46, 9.47].

Studiind efectul superplastifianților la betoanele cu cenușă a rezultat o îmbunătățire a distribuției porilor prin deplasarea porozităților capilare înspre zona porozității capilaro-gelice (fig. 9.59), efectele fiind convergente și optime pentru betoanele cu plastifiant și 2% adaos de cenușă. La probele cu 40% adaos de cenușă, datorită depășirii dozajului optim, rămîne o cantitate suplimentară mare de cenușă cu rol de microagregat, care mărește porozitatea capilară, implicînd și o înrăutățire a proprietăților fizico-mecanice menționate în 7§4.1.

9.5. PROCEDEUL VOINA DE OBȚINERE A PRODUSELOR ȘI PREPARATELOR SIMPLE ȘI ARMATE DIN BETON DE CENUȘĂ, ÎNTĂRITE CU SURSE NECONVENȚIONALE DE ENERGIE

Avînd în vedere conjunctura energetică mondială reflectată în multiple eforturi de substituirea surselor clasice de energie cu cele neconvenționale cercetările noastre din perioada 1978—1980 s-au axat pe posibilitatea obținerii unor produse și prefabricate din beton de cenușă sau cu alte produse secundare etc. cu activitate hidraulică (zguri, șlamuri, tufuri, dialomite etc). prin întărire cu ajutorul surselor neconvenționale de energie. Criteriul de selecție în aplicarea surselor neconvenționale mono sau multiconvergente s-a făcut în funcție de specificul zonelor geografice, plecînd de la principiul corelării rezervelor de produse secundare, respectiv materii prime a surselor de energie (solară, eoliană, ape geotermale, mufete, recuperare de căldură din

gaze, ape industriale uzate etc.) unde au fost şi continuă să fie amplasate noile linii tehnologice bazate pe principiile procedeelor noastre pentru obţinerea de produse şi prefabricate din beton fără ciment.

Din motive tehnico-economice în unele zone, pentru activitatea cenuşii, se utilizează în locul tufurilor vulcanice (mari consumatori de energie la măcinare) zguri granulate (zonele Hunedoara—Mintia, Brad, Arad, zona Anina—Reşiţa, zona Oneşti—Galaţi), diatomitele, centru zonele Oneşti—Bacău, Oradea, respectiv şlamurile din industria nemetaliferă.

Pentru zonele Işalniţa, Rovinari, Turceni, Valea Jiului se efectuează în prezent un studiu optimizat de eficienţa tehnico-economică pentru a se definitiva soluţia activării cenuşilor fie cu tufuri din zona Vîlcea fie cu zgură de Reşiţa şi Hunedoara.

Este de menţionat că introducerea celei de a doua componenţă hidraulică pe lîngă cenuşă se impune numai în anumite cazuri speciale şi anume pentru obţinerea de mărci peste B 75 cenuşi şi utilizarea de haldă etc. Acest lucru se va stabili în laboratorul unităţilor productive prin aplicarea metodei Voina de determinare simultană a activităţii hidraulice şi calităţii cenuşilor şi a altor materiale cu actvitate hidraulică (zguri, şlamuri, tufuri, dialomite etc.) precum şi reactivităţii varului [9. 49].

În experimentările în fază semiindustrială efectuate în perioada 1980—1981 la Trustul de Construcţii Indstriale Gh. Gheorghiu-Dej (Oneşti) avînd în vedere activitatea hidraulică relativ scăzută a cenuşii de la CTE—Comăneşti, s-a înlocuit tuful vulcanic de Sălaj cu zgura graulată de Galaţi, obţinîndu-se rezultate echivalente la aceeaşi fineţe de măcinare (3 500 cm^2/g).

De asemenea s-a substituit utilizarea varului hidratat (energo intensiv şi scump) cu var bulgări, stins în malaxorul de preparare a betonului în prezenţa apei (360—400 l/m^3) şi a unei cantităţi reduse de cenuşă. Prin aceste două modificări în fluxul tehnologic pe lîngă reducerea substanţială a preţului şi energiei înglobate se exploatează şi exotermia stingerii varului în prezenţa cenuşii pe care o reactivează indiferent de adaosurile ce se introduc în amestecul de cenuşă. Schema tehnologică a procedeului de obţinerea de produse şi prefabricate din beton de cenuşă fără ciment simple sau armate (cu fibre de sticlă, oţel etc.) este după cercetările noastre [9.51] redată în fig. 9.60.

În aceiaşi figură sînt prevăzute atît fazele tehnologice cît şi sursele energetice neconvenţionale.

În cercetările noastre [9.50] au fost stabilite reţelele de obţinere a unor produse din beton (cenuşă, activitor, var, apă pentru toate tipurile de cenuşi: (Comăneşti, Işalniţa, Rovinari, Turceni, Mintia, Paroşeni, Oradea, Doiceşti).

În fig. 9.61 *a*, *b*, *c*, *d* se prezintă tipurile de produse şi prefabricate realizate din beton fără cenuşă simple şi armate cu fibre din sticlă obişnuită.

În ceea ce priveşte caracteristicile acestor betoane la 7 şi 8 zile ele variază în funcţie de compoziţie, mod de compactizare (presare, vibrare, extin-

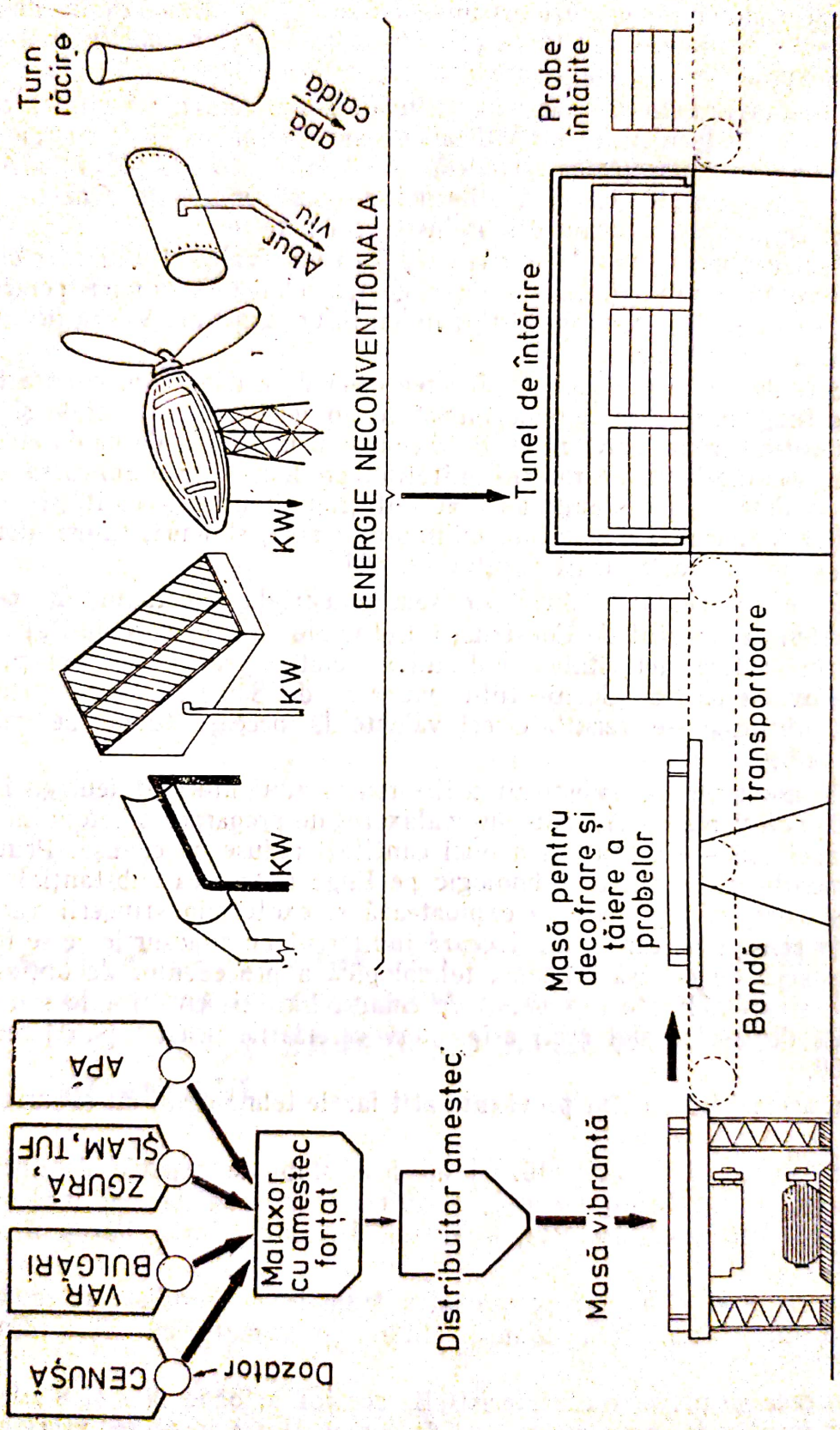
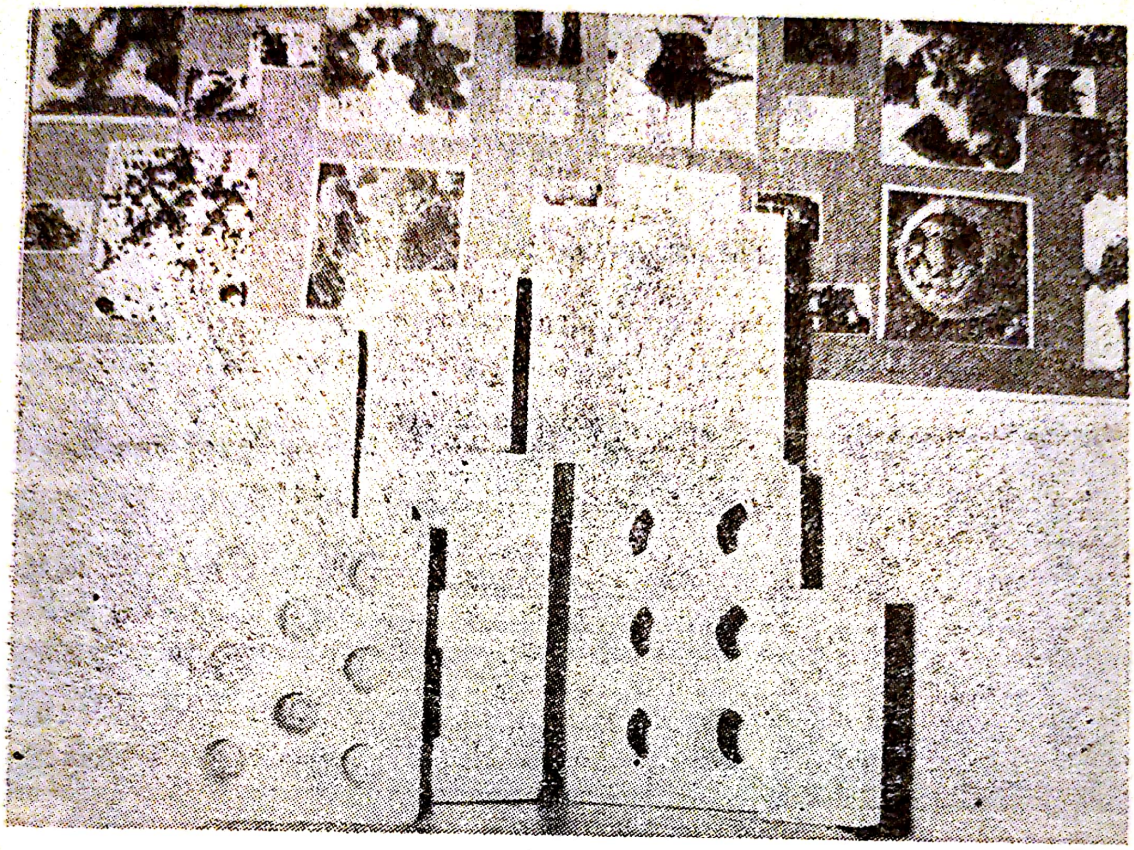
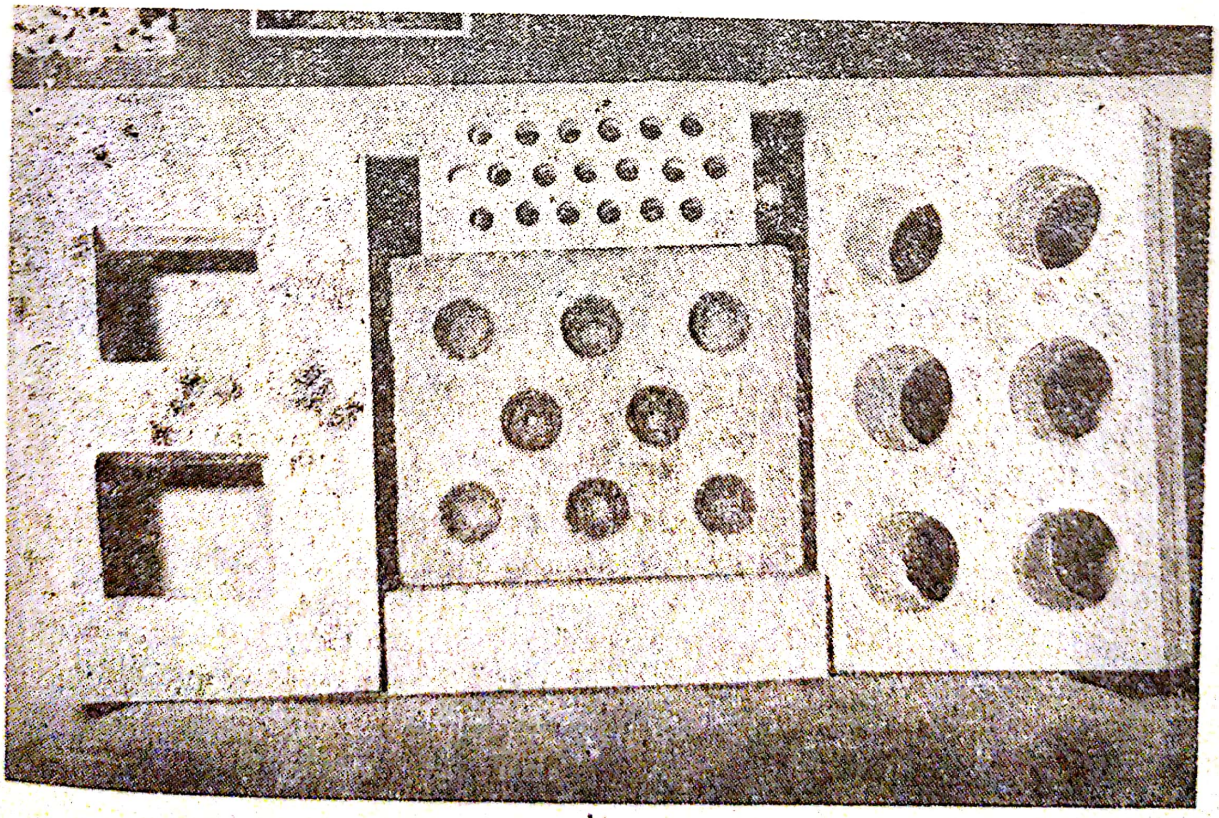

SCHEMA FLUXULUI TEHNOLOGIC PENTRU OBTINEREA DE PRODUSE SI PREFABRICATE, DIN CENUSA „SIMPLE SI ARMATE
Turn răcire
apă caldă
Abur viu
KW
KW
KW
ENERGIE NECONVENTIONALA
Tunel de întărire
Probe întărite
transportoare
Bandă
Masă pentru decofrare și tăiere a probelor
Masă vibrantă
Distribuitor amestec
Malaxor cu amestec forțat
APĂ
ZGURĂ, ȘLAM, TUF
VAR BULGĂRI
CENUȘĂ
Dozator

Fig. 9.60



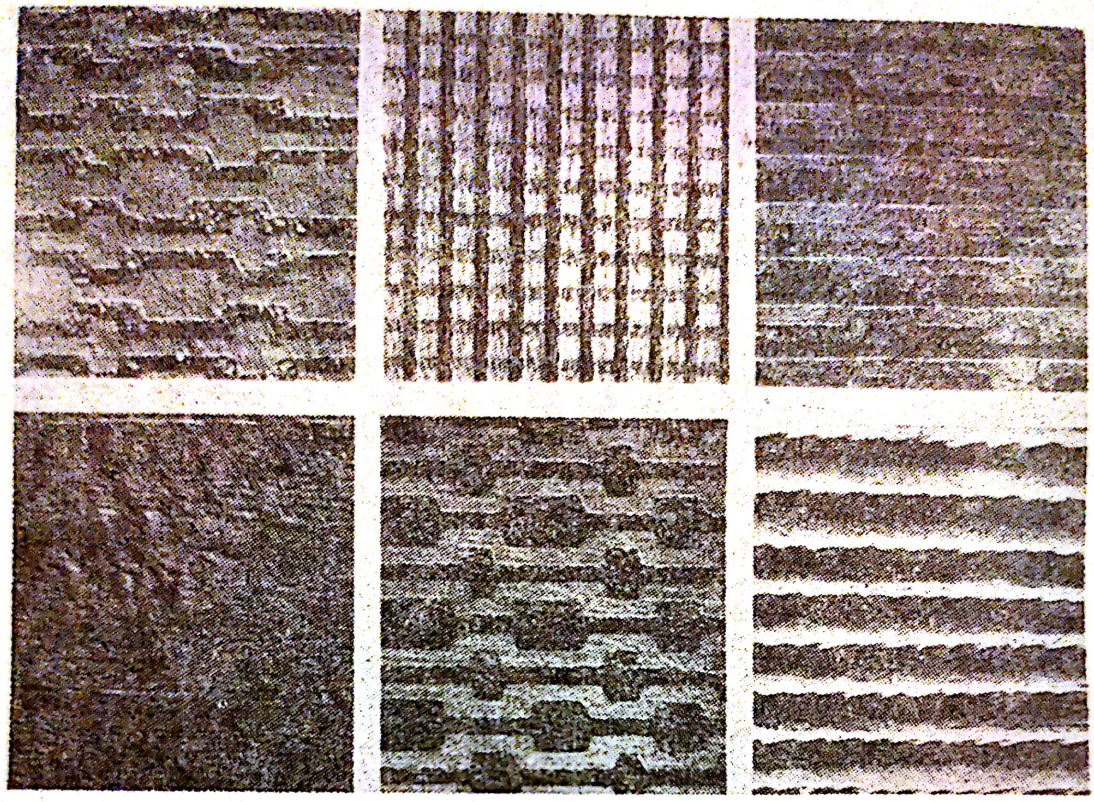
a



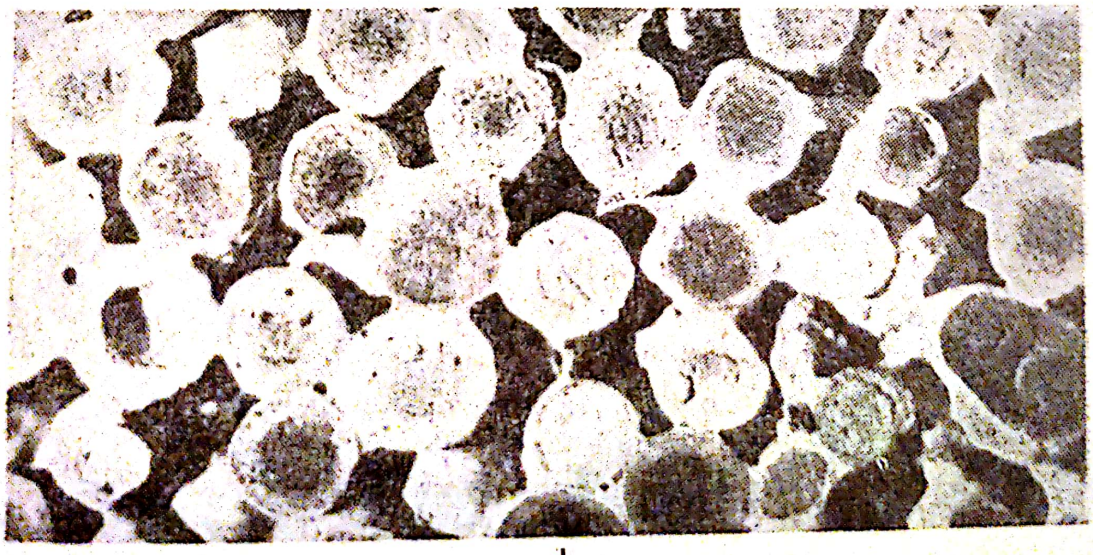
b

Fig. 9.61

Scanned with OKEN Scanner



c



d

Fig. 9.61

Scanned with OKEN Scanner

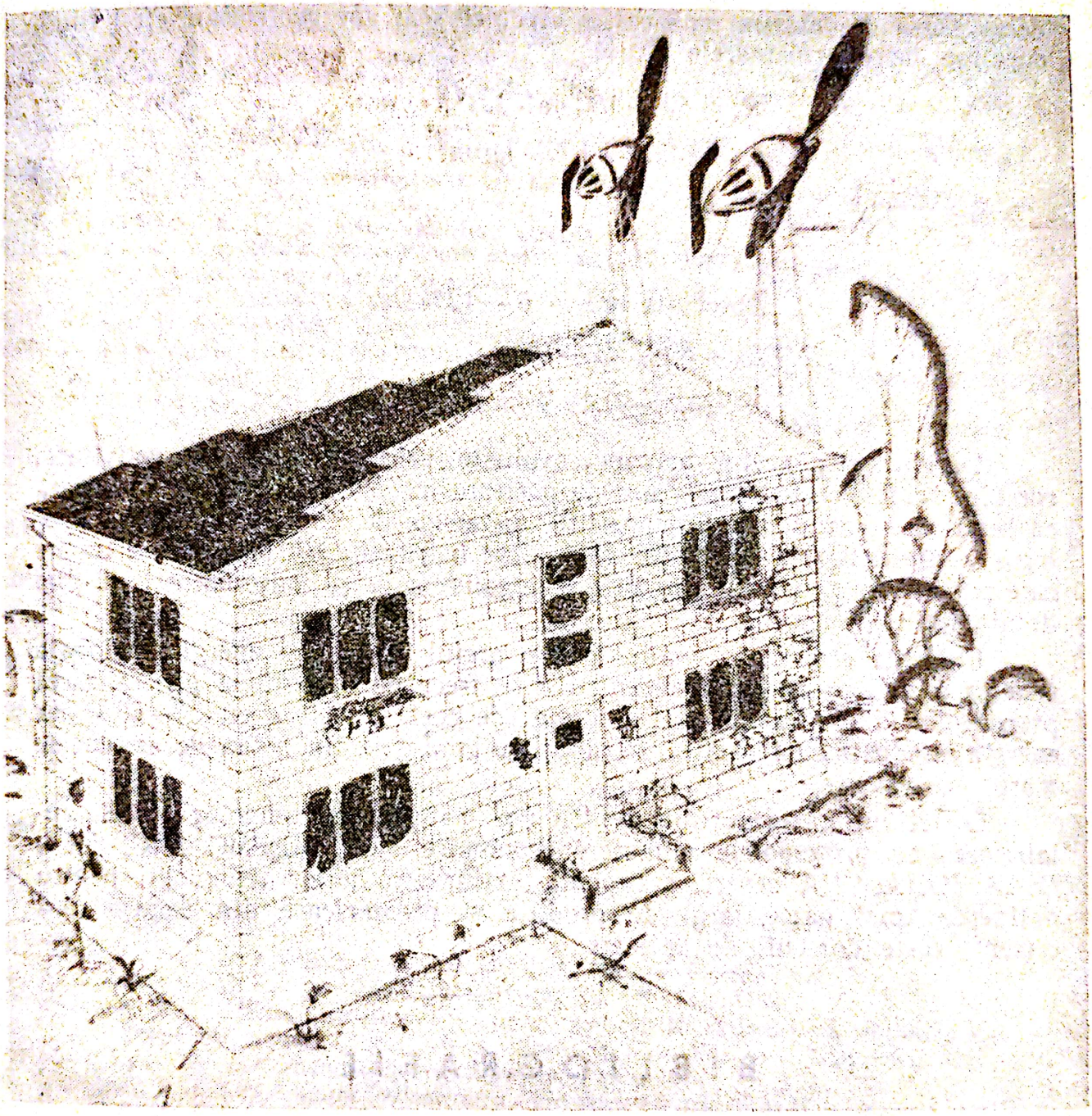


Fig. 9.62

Proiect de casă cu 2–4 apartamente executată din blocuri de beton de cenuşă fără ciment (fundaţii, elemente de zidărie etc.).

– Se utilizează surse neconvenţionale de energie pentru încălzirea apartamentelor, iluminat (solară, eoliană, biogaz, apă menajeră etc.).

– Autonomie energetică circa 70%.

– Costuri reduse cu 40–50% comparativ cu blocurile de zidărie (ciment, ceramică etc.). (proiect N. I. Voina,

dere), sursa de întărire (apă caldă, efect ee seă, ape geotermale etc.) fiind cuprinse între următoarele limite:

$R_c = 50 - 150$ daN/cm²;

$\rho_a = 1\,250 - 1\,450$ kg/m³;

$G\,25 - G\,50$;

$P_4 - P_8$;

Absorbția apă = 6 — 12%;

$E_a = 80 \ldots 120 \cdot 10^3$ daN/cm;

$X = 0{,}35 - 0{,}40$ W/m°C

Durabilitatea acetor betoane, evaluate prin rezistența la gelivitate, coroziune chimică etc. după 5 ani de păstrare în condiții severe se apreciază ca fiind corespunzătoare. Compozițiile, sistemele de întărire, inclusiv tehnologia se pretează și la obținerea de produse înspumate foarte ușoare și ușoare care pot înlocui produsele din BCA (energointensive și consumatoare de praf de aluminiu — import).

Eficiența economică evaluată prin prețul de cost și energie înglobată reliefează cifre semnificative pentru a se trece de urgență la generalizarea procedeelor si produselor. Astfel prețul de cost se reduce cu 30—60% iar energia înglobată cu 40—60%, in raport cu produsele din beton de ciment de mărci echivalente.

Colectivul Laboratorului pentru noi materiale și tehnologii ICB, colaborează cu principalele ministere economice MCI, MEFMC, MIC, MEI, CSAP, MAIA, CNA pentru a urgenta extinderea noilor tehnologii pentru obținerea unei game largi de produse și prefabricate din cenușă fără ciment, vaste domenii de aplicare.

BIBLIOGRAFIE

9.1. Voina, N. I. Brevet de invenții OSIM, nr. 65726-71.
9.2. Voina, N. I. Brevet de invenții OSIM, nr. 71654-72.
9.3. Voina, N. I. Brevet de invenții complementar, nr. 71654-74.
9.4. Voina, N. I., Balica, V., Robu, I. Propunere brevet de invenții OSIM, 1980.
9.5. Voina, N. I. Bundes Republik Deutschland, Deutsches Patentant, nr. 2336404.
9.6. Voina, N. I. Rep. Française, Brevet d'invention, nr. 7325711
9.7. Voina, N. I. Deutsches Patentant nr. 105.433, RDG.
9.8. Voina, N. I., Todor, D. N. *Thermal Analysis of Coal and Coal Ashes, Analytical methods for Coal Products*, vol. II, Academic Press, New-York, 1978.
9.9. * * * E.C.E. Simposium on the use of Ash in Production of Concrete, Ankara, 1970.
9.10. * * * PFA Utilization, Central Electricity Generating Board.
9.11. Lewicki, B. *Betoane ușoare* (trad. din lb. polonă). Editura tehnică, București, 1970.
9.12. Voina, N. I. Referat de sinteză C.M., București, 1975.

10

AGREGATE UŞOARE DIN CENUŞE DE LA CTE

10.1. PREZENTAREA PROBLEMEI

Agregatele uşoare, conform normelor în vigoare, se consideră acelea care posedă o densitate aparentă în grămadă $\rho_g \leqslant 1\ 000$ kg/m³.

Datorită caracteristicilor fizico-mecanice deosebite (densitatea redusă, izolare termică şi fonică bune, stabilitate în timp etc.) agregatele uşoare au căpătat în ultimii ani o dezvoltare fără preeedent fiind utilizate pentru obţinerea de produse şi prefabricate uşoare simple sau armate.

Cenuşa de la CTE a fost cercetată sub aspectul obţinerii a două tipuri de agregate uşoare şi anume: algoporit şi granulit: Obţinerea agregatelor uşoare direct din cenuşă de electrofiltre amestecate cu cenuşă de haldă sau din subproduse din cenuşă oferă perspective de soluţionare a problemei utilizării unor cantităţi mari de cenuşă de la CTE.

La Congresul de la St.Louis, R. Klotten [10.1] şi D. Moss [10.2] au arătat că fabricarea agregatelor uşoare din cenuşă nu a progresat corespunzător necesităţilor mondiale.

Cauzele acestei neconcordanţe se explică prin

— existenţa şi a altor tipuri de agregate uşoare naturale sau artificiale (zguri, tufuri, piatră ponce, granulit din argilă, vermiculit expandat etc.);

— persistenţa unor dificultăţi tehnice în transferul rezultatelor de laborator la aplicaţiile industriale, acumulată în cu insuficientă experienţă în acest domeniu relativ nou.

Capitolul de faţă tratează sub toate aspectele problema agregatelor uşoare din cenuşă, luînd în considerare stadiul şi necesităţile de la noi din ţară şi de peste hotare, din care motiv, pe lîngă cenuşile de electrofiltru, se indică şi posibilităţile de utilizare a cenuşilor de haldă şi a unor subproduse din cenuşă provenite după extragerea fierului şi a aluminei.

Prin proprietăţile fizico-mecanice şi chimice superioare, granulitul obţinut din argilă sau cenuşă s-a dezvoltat la scară mondială sub diverse denumiri (keramzit, agloporit, argilă expandată etc.), iar în prezent şi la noi în ţară au fost efectuate cercetări de către IPCMC în staţii pilot şi semiindustriale pentru obţinerea unor agregate uşoare de tip granulit din cenuşă de la CTE şi din subproduse de cenuşă [10.3, 10.4].

Scanned with OKEN Scanner

La obţinerea granulitului, avînd în vedere că arderea este fază tehnologică principală, cercetările au fost orientate în direcţiile:

— arderea în pat fluidizant;
— sinterizarea direct în banda de ardere;
— arderea şi sinterizarea în cuptoare rotative.

Dintre procesele menţionate, ultimul este similar cu cel utilizat la obţinerea granulitului din argilă, fiind net superior sub raportul eficienţei tehnico-economice, din care cauză este mult mai extins în practica industrială. Tendinţa de creştere a utilizării betoanelor uşoare cu granulit (din argilă sau cenuşă de la CTE) este justificată de reducerea cu circa 15% a greutăţii proprii a construcţiilor, precum şi a consumatorilor de oţel şi de ameliorarea confortului locuinţelor, concomitent cu diminuarea costurilor de încălzire cu 15—20%, datorită coeficientului de conducţie te mică mai redus.

Creşterea producţiei de agregate uşoare din cenuşi de la CTE este în atenţia mai multor ţări (Anglia, S.U.A., R.F.G., Polonia, România) [10.3, 10.4].

Dată fiind conjunctura energetică actuală, opinia noastră este că majoritatea domeniilor de utilizare ale granulitului, material energointensiv, pot fi substituite cu zgură expandată. În această situaţie se poate recupera şi energia termică încorporată în zgurile topite de la furnale, care constituie materia pirimă fără a se mai recurge la arderea cenuşii sau argilei la 1 200—1 300°C pentru obţinerea de granulit [10.5].

În acest context se pune problema valorificării intensive a zgurii de furnal ca agregate expandate şi orientarea folosiri cenuşii înspre alte domenii: adaos direct în betoane, produse şi prefabricate din beton fără ciment după tehnologiile cercetate de noi [10.6, 10.7, 10.8]. Acest aspect nou al problemei nu exclude utilizarea parţială a cenuşilor pentru obţinerea de granulit pentru zonele geografice caracterizate printr-o mare distanţă de combinatele siderurgice şi apropiate de CTE.

10.2. OBŢINEREA GRANULITULUI DIN CENUŞĂ DE LA CTE

10.2.1. Consideraţii generale

Pentru realizarea unei structuri poroase uniforme şi continue (fig. 10.1), care este esenţială pentru obţinerea unei densităţi reduse în procesul arderii, este nevoie de corelarea simultaneităţii a doi factori:

— apariţia de topituri parţiale într-un domeniu mai larg de temperatură;
— degajarea de gaze care prin difuzia în fază de topitură generează formarea de pori şi goluri.

Pentru elucidarea procesului de topire parţială si expandare care stau la baza obţinerii granulitului trebie ţinut seama de compoziţia chimică a cenuşilor precum şi a argilelor utilizate ca adaos pentru facilitarea expandării.

Amestecul pentru obţinerea granulitului se compune din 75—85% cenuşă şi 15—25% argilă avînd compoziţia chimică din tabelul 10.1.

Tabelul 10.1

Compoziţia chimică	%
SiO_2	51,01
Al_2O_3	23,33
Fe_2O_3	6,26
TiO_2	0,85
FeL	2,90
CaO	5,39
MgO	2,12
Na_2O	0,80
K_2O	2,31
S	0,05
SO_3	0,66

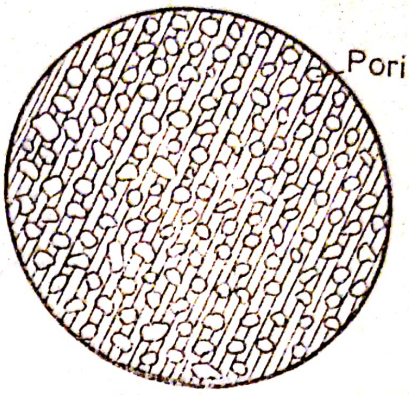


Fig. 10.1

Acest raport pe baza cercetărilor [10.7] se consideră adecvat şi în cazul în care cenuşa este substituită cu subproduse rezultate după extragerea aluminei şi a fierului din cenuşă. După cercetările engleze [10.1, 10.2], influenţa mărimii particulelor de argilă este la fel de importantă ca şi compoziţia oxidică în procesul expandării, respectiv sinterizării.

După studiile ICPMC [10.3] şansele de obţinere a granulitului din cenuşă cresc pe măsură ce compoziţia oxidică se apropie de a argilelor expandabile.

Din compararea compoziţiei chimice oxidice a cenuşilor de la CTE — Rovinari, Işalniţa, Oradea, Mintia, Doiceşti, Paroşeni — rezultă o diferenţă neesenţială între acestea. Din acest considerent se pot extrapola rezultatele obţinute la expandarea unei cenuşi şi pentru celelalte.

Compoziţia argilelor din România utilizate pentru obţinerea granulitului (la fabricile din Lugoj, Mureşeni, Timişoara etc.) este asemănătoare cu compoziţia oxidică a cenuşilor, cu excepţia conţinutului în Al_2O_3 care la cenuşi este mai mare (23—27%) respectînd limitele impuse pentru expandare.

Cu privire la compoziţia mineralogică determinată prin difracţie cu raze X (v. 2§3) cenuşile conţin cuarţ, mulit, limonit etc.

Unghiurile reduse de difracţie evidenţiază cantităţile reduse de componenţi cristalini cu preponderenţa fazelor vitroase. Faza vitroasă oferă avantajul obţinerii unei cantităţi suficiente de topitură parţială concomitent cu degajarea de gaze pentru expandare.

10.2.2. Sisteme în care se încadrează cenuşile de la CTE pentru obţinerea granulitului

Ţinînd seama de compoziţia oxidică a cenuşilor specifice ţării noastre, şi care este apropiată cu cea a argilelor expandabile, se poate accepta încadrarea lor în anumite sisteme ternare sau cuaternare.

După cercetările sistematice efectuate la ICPMC [10.3] s-au stabilit principalele sisteme care sînt:

Sistemul $K_2O—Al_2O_3—SiO_2$ (fig. 10.2); în general eutecticele acestui sistem sînt cu crica 50°C mai scăzute decît în *sistemul* $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$-

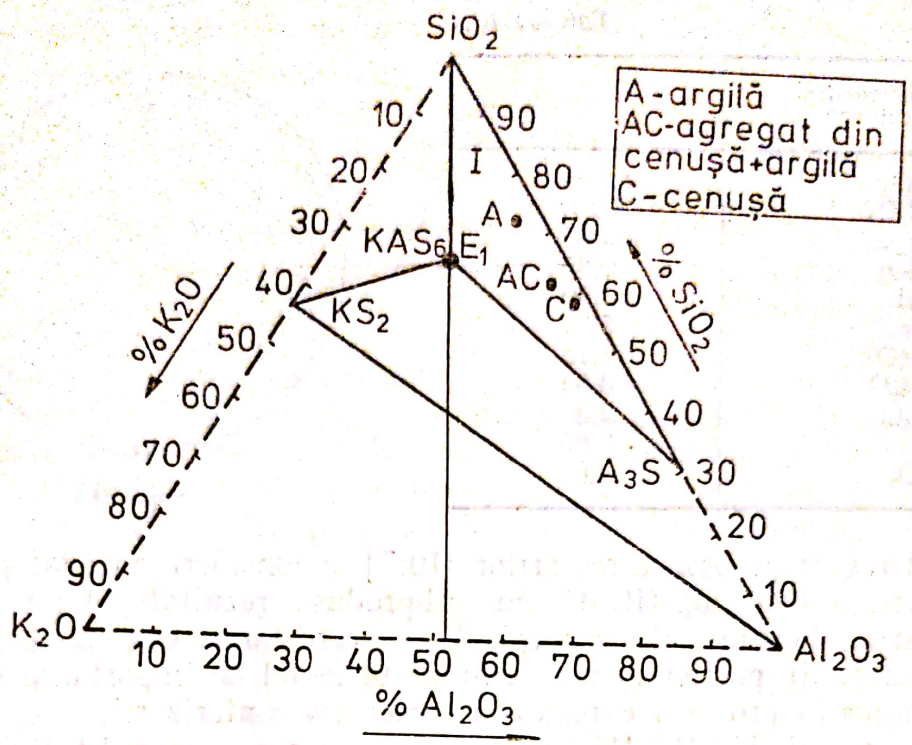


Fig. 10.2

Acest lucru se explică prin caracterul superior fondant al K_2O în raport cu Na_2O, motiv pentru care aşa cum a arătat Solacolu [10.9] pentru masle expandate din cenuşi este de preferat preponderenţa K_2O faţă de Na_2O.

În procesele de expandare un rol esenţial îl prezintă subsistemul I: A_3S_2—KAS_6—S (mulit-ortoză-silice) în care se încadrează atît argilele utilizate în ceramica specială (faianţă, porţelan) cît şi cenuşile de Mintia şi de alte termocentrale.

Temperatura de topire a subsistemului corespunde eutecticului ternar E_1 cu punctul de topire la 925°C. Această temperatură este cu 70°C mai mică decît a sistemului A_3S_2—NAS_6—S (mulit-albit-silice) fapt ce avantajează obţinerea expandării la temperaturi mai reduse în cazul substituirii Na_2O cu K_2O.

Sistemul CaO—Al_2O_3—SiO_2 (fig. 10.3). Între cenuşă şi argilă există o diferenţă de comportament în cadrul acestui sistem determinată de conţinutul mai ridicat în Al_2O_3 al cenuşii. Aceasta impune ca masele din cenuşă se să înscrie în subsistemul I ternar A_3S_2—CAS_2—S (mulit-anortit-silice). În consecinţă argila avînd un conţinut mai scăzut în CaO şi mai ridicat în Al_2O_3 aparţine subsistemului CAS_2—CS—S (anortit-wollastonit-silice).

Diferenţele în conţinutul de Al_2O_3 şi CaO din cenuşă faţă de argilă se reflectă asupra temperaturilor de topire şi a cantităţilor de fază lichidă. În cazul discutat este avantajată argila comparativ cu cenuşile.

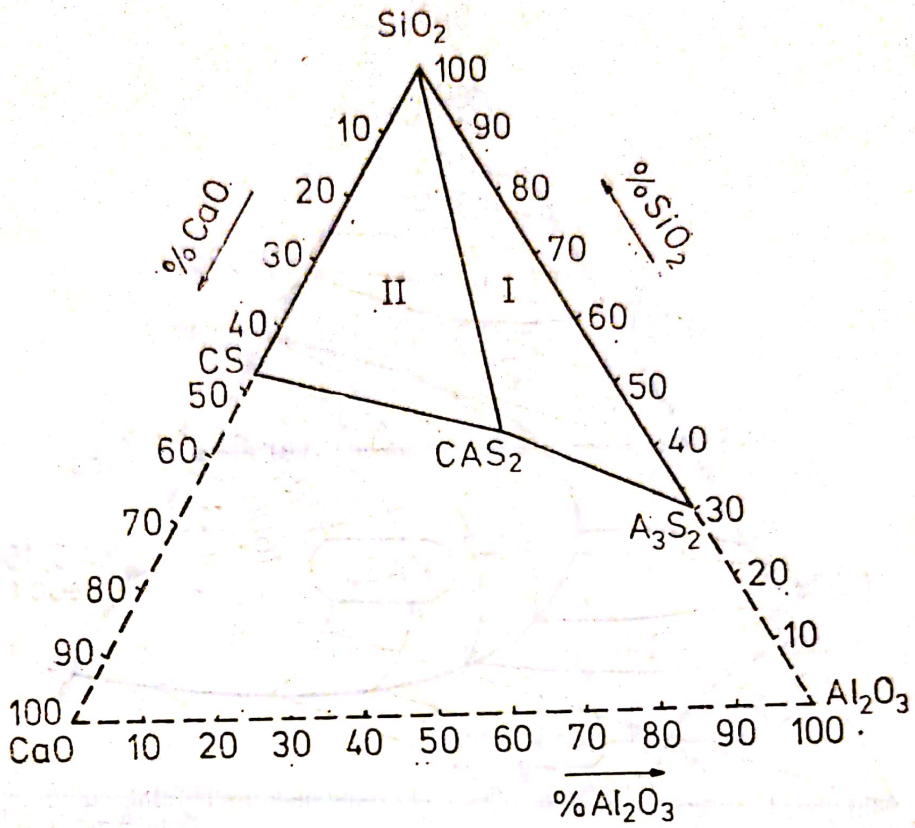


Fig. 10.3

Pentru sporirea cantităţii de fază lichidă, concomitent cu diminuarea temperaturii de apariţie a acesteia, este necesar aşa cum a arătat Solacolu [10.9] să se formeze atît ortoză, cît şi albit (fig. 10.4), întrucît SiO_2 din cenuşi are un caracter fondant faţă de aceşti feldspaţi. Experimental a rezultat că nu se poate obţine un efect fondant superior prin amestecarea cenuşii cu feldspaţii luaţi individuali, ci numai prin prezenţa simultană a celor doi: ortoză+albit, cu condiţia ca cenuşa să posede cel puţin 50% SiO_2. În această situaţie eutecticele se situează la cele mai scăzute temperaturi (fig. 10.4).

Sistemul $K_2O—CaO—Al_2O_3—Fe_2O_3$ (fig. 10.5). Se estimează că acest sistem are un rol hotărîtor asupra condiţiilor de formare a topiturilor în funcţie de raporturile dintre cei patru constituenţi. Se observă că amestecul cenuşă 85% şi argilă 15% se plasează în subsistemul CA—CA_2—KH—F. Acest amestec poate fi înscris şi în *sistemul* $K_2O—CaO—Al_2O_3—SiO_2$ deplasîndu-se din planul de bază S—A_3S_2—CAS_2—KAS_6.

Sistemul $CaO—Al_2O_3—Fe_2O_3—SiO_2$ poate fi considerat ca unul dintre principalele sisteme ce trebuie studiate pentru optimizarea condiţiilor de apariţie şi formare a fazei lichide în vederea obţinerii granulitului din cenuşă şi argilă cu economie de energie [10.10].

Pentru optimizarea apariţiei structurii poroase prezintă interes amestecurile de cenuşă şi argilă care se situează în subsistemul cuaternar S—A_3S_2—CAS_2—F (fig. 10.6) se sesizează şi în acest subsistem rolul deosebit al Fe_2O_3 ca fondant în prezenţa feldspaţiilor care în atmosferă reducătoare asigură

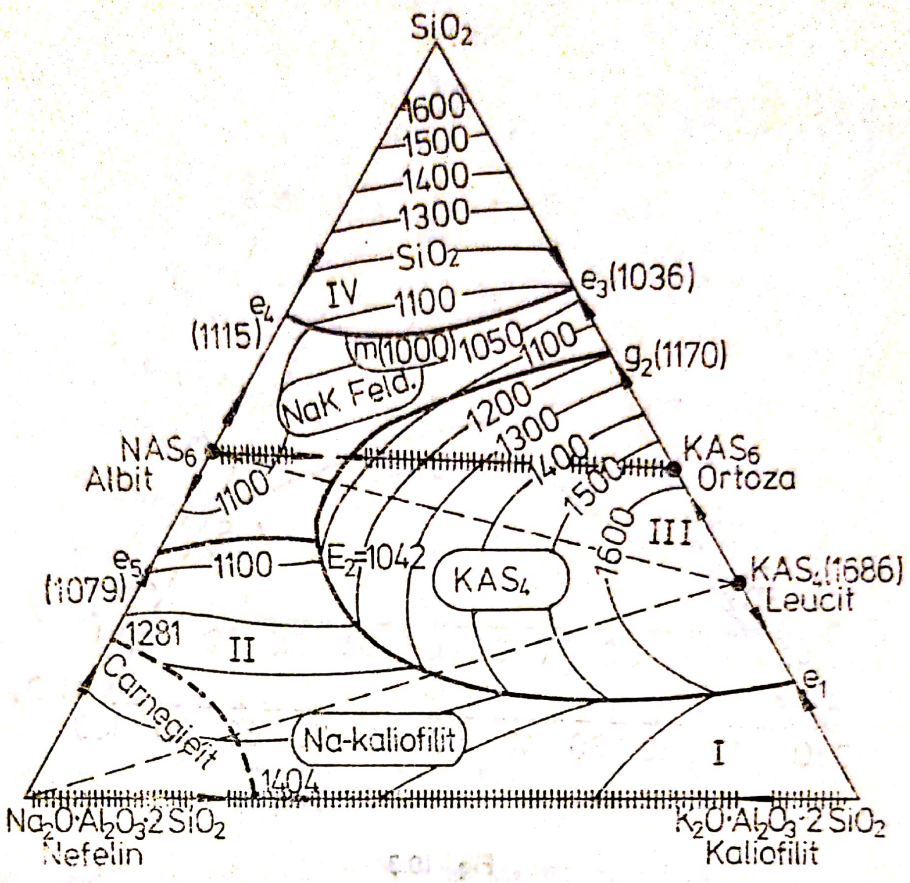


Fig. 10.4

simultaneitatea celor două condiţii impuse expandării. Acest fapt a fost evidenţiat de Solacolu [10.9], care a menţionat rolul important al Fe_2O_3 pentru temperatura de expandare pînă la un procent optim ce este coborît pînă la 980°C.

Constatarea este semnificativă fiindcă evidenţiază rolul fondant al Fe_2O_3, din impurităţile materiilor prime.

Suplimentar, amestecul de cenuşă-argilă cu conţinut de Fe_2O_3 eliberează oxigen la ardere prin reducerea la FeO favorizînd expandarea.

Constatătile prezente sînt cu atît mai importante cu cît pot fi extrapolate şi pentru stabilirea condiţiilor teoretico-practice de obţinere a produselor clincherizate şi vitrifiate din cenuşă similare cu cele din argilă.

În cazul eutecticului E_1 un adaos de 2—3% FeO determină o scădere a temperaturii de topire parţială cu 300°C ceea ce reflectă rolul pregnant de fondant al FeO în cenuşi sau argile cu conţinut de CaO (în prezenţa căruia formează anortit).

În ceea ce priveşte sistemul CAS_2—FeO—CS (fig. 10.7) dispune de eutectice cu temperaturi variabile prin efectul fondant al FeO asupra anortitului CAS_2.

Analizînd subsistemele specifice din diagrama cuaternară K_2O—CaO—Al_2O_3—SiO_2 (fig. 10.8 *a*) în comparaţie cu cea a sistemului CaO—Al_2O_3—SiO_2 se observă că adaosul de K_2O în cantităţi reduse (în limitele exis-

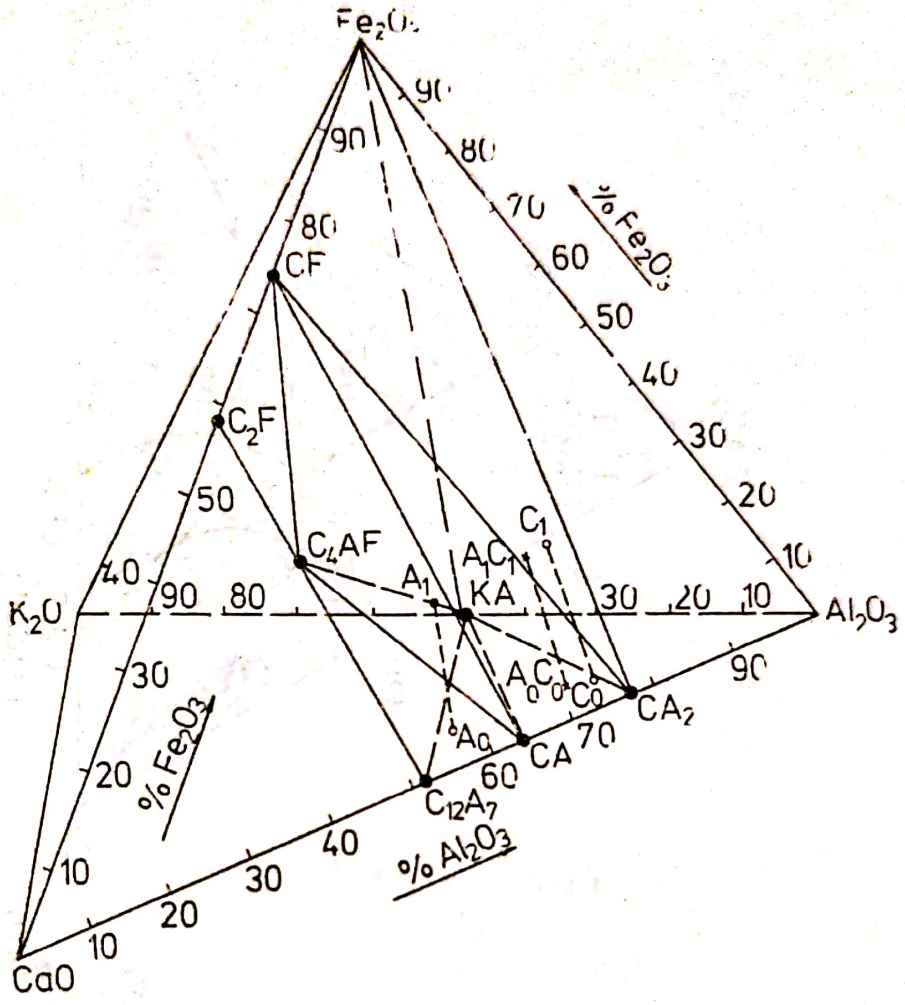


Fig. 10.5

tente în cenuşă 2—3,5%) nu influenţează sensibil punctele de topire şi în consecinţă nu are rol de fondant la obţinerea granulitului.

Rolul CaO în cenuşi pentru topiturile parţiale necesare expandării se reduce la următoarele:

— feldspatul de calciu, anortitul (CAS_2) măreşte considerabil temperatura de topire la cenuşile cu conţinut ridicat în SiO_2;

— anortitul se găseşte mai mult în cenuşile calcice şi deci în prezenţă de SiO_2 determină puncte de topire ridicate.

Sub acest aspect se pare că sînt mai eficiente cenuşile silico-aluminoase pentru expandare.

În înarcemite subsisteme $NaO—CaO—Al_2O_3—SiO_2$ (fig. 10.8,*b*) se formează aluminosilicaţi dubli de Ca şi Na.

Pentru expandarea cenuşilor un rol important îl pot avea şi seriile izomorfe ale feldspaţilor albit-anortit.

Aceste serii denumite plagioclazi pot fi consideraţi ca fedspaţi calco-sodici din seria izomorfă continuă $NAS_6—CAS_2$.

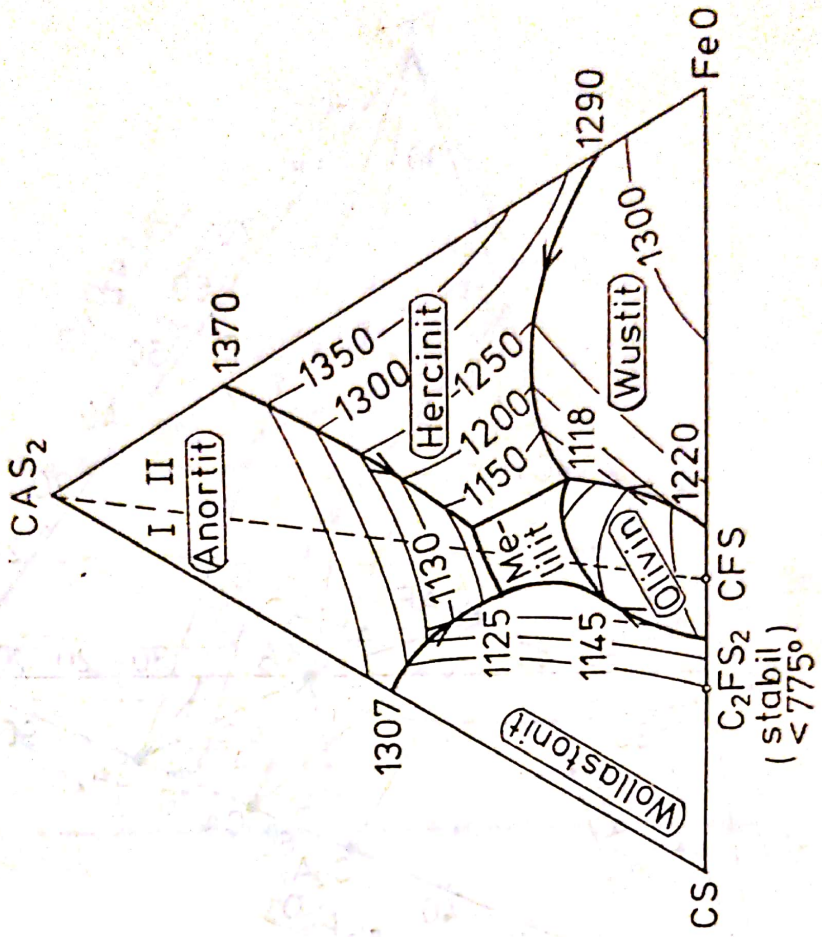


Fig. 10.7

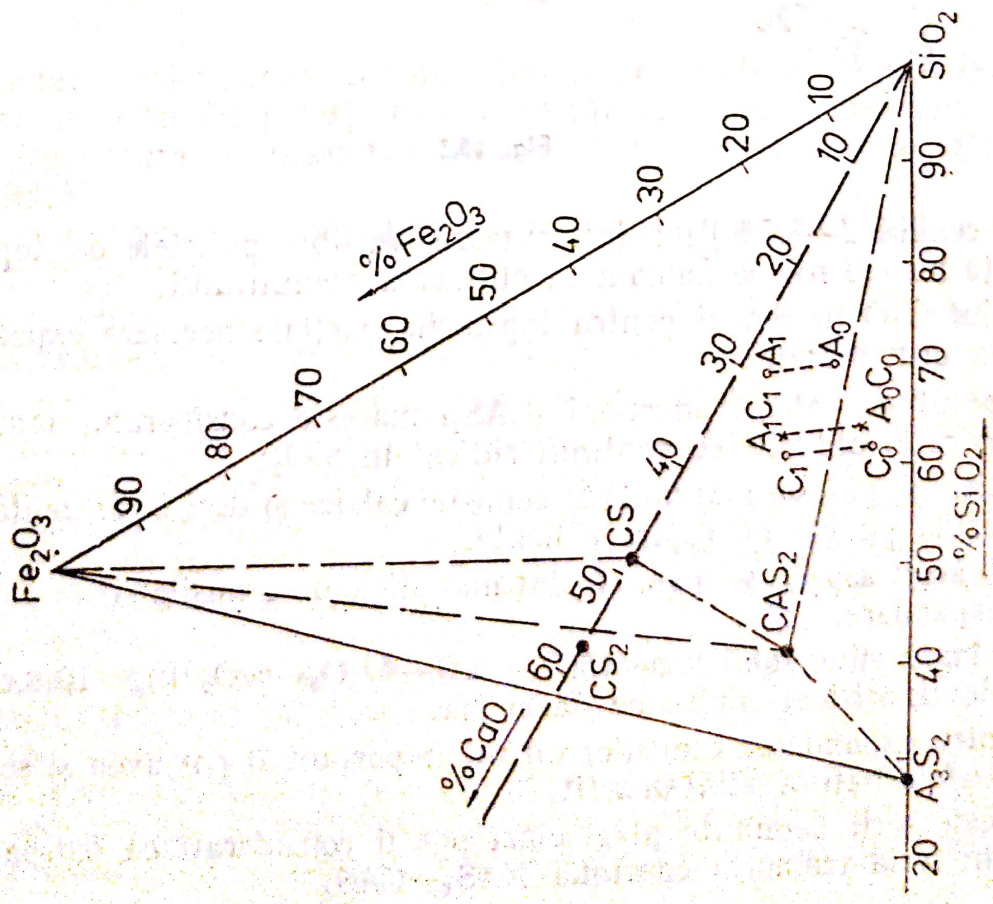


Fig. 10.6

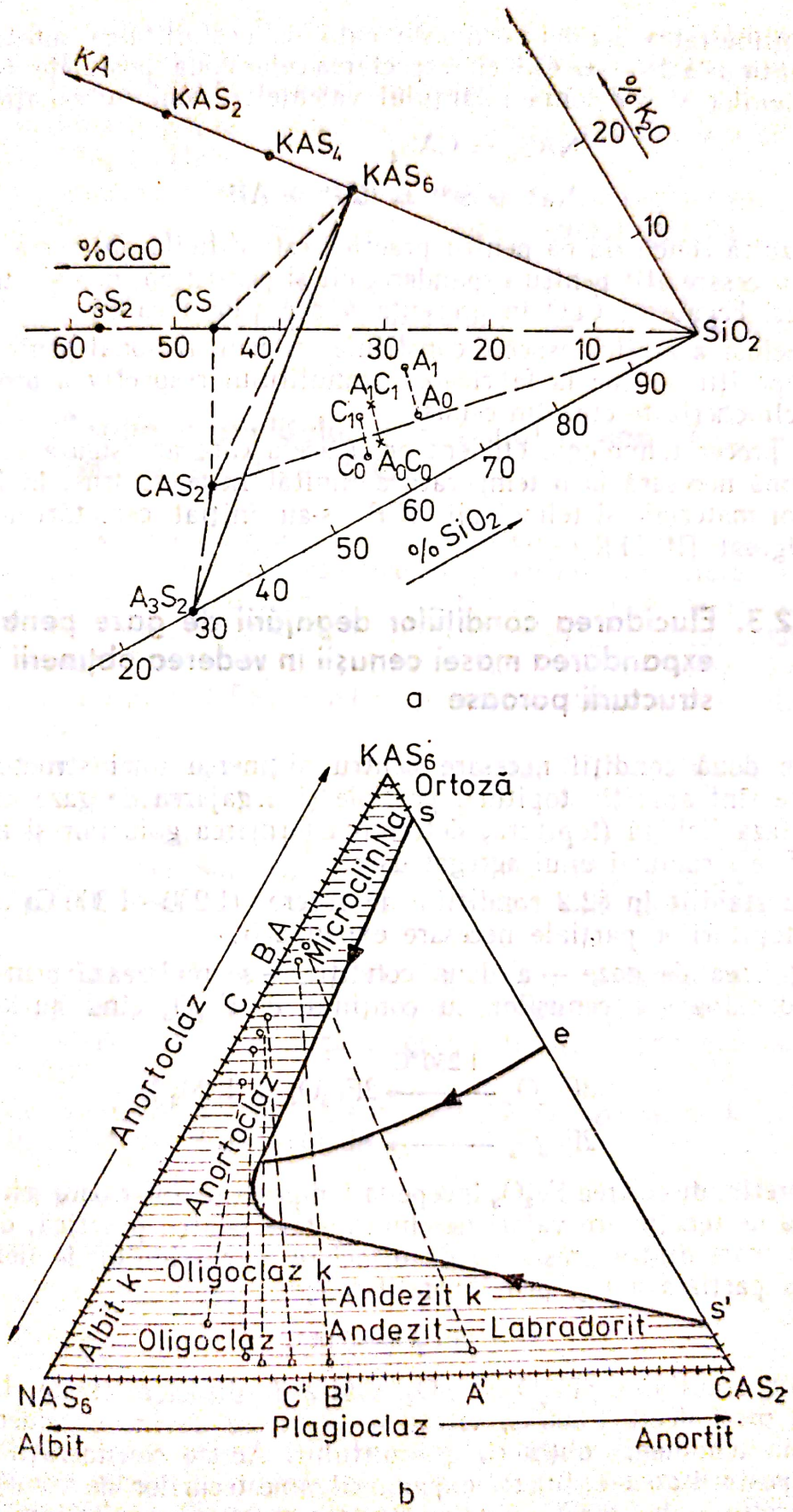

KA
KAS2
KAS4
KAS6
%K2O
20
10
%CaO
C3S2
CS
60
50
40
30
20
10
SiO2
A1
A1C1
A0
C1
C0
A0C0
90
80
70
60
50
40
30
20
CAS2
A3S2
%SiO2
a
KAS6
Ortoză
s
Microclin Na
B A
C
Anortoclaz
Anortoclaz
e
Oligoclaz k
Andezit k
Albit k
Oligoclaz
Andezit
Labradorit
s'
NAS6
C' B'
A'
CAS2
Albit
Plagioclaz
Anortit
b

Fig. 10.8

Continuitatea acestei serii este dată de posibilitatea substituirii izomorfe continue a $2Na^+ \leftrightarrows Ca^2$ cu respectarea celor două postulate echivalente, razelor ionilor și constanța bilanțului valențelor, conform ecuației:

$$NAS_6 \leftrightarrows CAS_2$$

$$Na^+ + Si^{4+} \leftrightarrows Ca^{2+} + Al^{3+}$$

Rezultă concluzia că pentru practică este dificilă obținerea de topituri parțiale necesare atît pentru expandare, cît și pentru obținerea vitroceramicii din cenuși bogate în CaO în prezența feldspaților alcalini.

Elucidarea acestor aspecte constituie criteriul rațional pentru stabilirea unei compoziții optime la fabricarea granulitului respectiv a produselor vitrifiate, clincherizate etc. din cenuși.

Un proces tehnologic eficient ar fi acela care ar asigura cantitatea de fază lichidă necesară la o temperatură limită. În acest sens, în Laboratorul pentru noi materiale și tehnologii ICB, s-au inițiat cercetări după un procedeu original [10.11].

10.2.3. Elucidarea condițiilor degajării de gaze pentru expandarea masei cenușii în vederea obținerii structurii poroase

Cele două condiții necesare pentru obținerea unei structuri poroase-expandate sînt apariția topiturii parțiale și degajarea de gaze care prin difuzie în fază lichidă (topitură) determină formarea golurilor și microgolurilor specifice structurii unui agregat ușor.

S-au stabilit în §2.2 condițiile de ardere (1 200—1 300°C) care asigură apariția topiturilor parțiale necesare expandării.

Degajarea de gaze — a doua condiție — se realizează prin arderea în medii reducătoare a cenușilor cu conținut de Fe_2O_3 cînd au loc reacțiile:

$$3Fe_2O_3 \xrightarrow{1\,250°C} 2Fe_3O_4 + 1/2O_2\uparrow \qquad (10.1)$$

$$2Fe_3O_4 \longrightarrow 6FeO + O_2\uparrow \qquad (10.2)$$

Teoretic, disocierea Fe_2O_3 începe la temperaturi inferioare (circa 1 000°C), iar viteza de reacție are valori nesemnificative pentru practică, datorită discrepanței mari dintre presiunea de disociere a trioxidului de fier (Fe_2O_3) și presiunea parțială a O_2, prin inegalitatea:

$$pFe_2O_3 < pO_2 \qquad (10.3)$$

La 1 280°C rezultă că $pFe_2O_3 = pO_2$, viteza de disociere crește. La temperaturi mai mari decît 1 300°C, viteza de reducere devine considerabilă, fapt utilizat în tehnologia obținerii granulitului. Aceste considerații pot să explice imposibilitatea obținerii expandării amestecurilor de cenușă și argilă la temperaturi sub 1 200°C, cînd efectul temperaturii este insignifiant asupra

disocierii oxizilor de fier. În vederea realizării simultaneităţii celor două procese necesare expandării, se impune arderea rapidă, pentru a frîna degajarea substanţelor oxidante cu efect dăunător asupra degajării de gaze.

La reducerea Fe_2O_3 la Fe_3O_4 oxigenul eliberat reacţionează cu C, CO şi H_2O formînd CO_2 şi H_2O.

Aceşti compuşi, avînd tensiuni de disociere reduse, prezintă tendinţa de dislocare din mediul de reacţie, odată cu evacuarea gazelor de ardere în exterior.

Viteza de reducere a Fe_2O_3 este influenţată în afară de temperatură şi de fenomenele de adsorbţie, chemosorbţie, suprafaţa specifică a particulelor etc.

10.2.4. Poziţia granulitului în sistemul polinar K_2O – CaO – FeO – Al_2O_3 – SiO_2

Pentru a fixa poziţia granulitului în sistemul polinar s-au avut în vedere compoziţiile oxidice mineralogice şi potenţiale calculate la echilibru pentru sistemele principale ternare şi cuaternare în care se înscrie.

În sistemul ternar K_2O—FeO—SiO_2 (10,9,*a*) granulitul aparţine subsistemului ternar F_2S—KFS_5 (fig. 10.9,*b*) care conţine compuşi cu fuzibilitate scăzută cum ar fi KFS_3 şi KFS_5 şi care constituie un avantaj esenţial pentru expandare.

Important pentru granulit este şi sistemul FeO—SiO_2—Al_2O_3 în care se încadrează subsistemul S—$F_2A_2S_5$—A_3S_2 (fig. 10.10).

De importanţă mai mare pentru granulit este subsistemul S—CAS_2—CFS—C_2FS_2 (fig. 10.11). S-a dedus că atît faialitul (FS) cît şi anortitul (CAS_2) au un rol pozitiv asupra expandării favorizînd simultaneitatea celor două procese.

Sistemul K_2O—FeO—Al_2O_3—SiO_2 (fig. 10.12) cu subsistemul S—A_3S_2—F_2AS_5—KAS_6 joacă un rol important asupra formării şi conservării structurii de rezistenţă mecanică şi chimică a granulitului, imprimate de prezenţa mulitului (S_2A_s).

Din analiza principalelor sisteme rezultă că agregatul de tip granulit se înscrie în următoarele subsisteme:

a) S — C_2FS_2 — CFS

b) S — $F_2A_2S_5$ — A_3S_2

c) S — $F_2A_2S_5$ — CAS_2 — F_2S

d) S — KFS_5 — CFS — C_2FS_2

e) S — A_3S_2 — $F_2A_2S_5$ — KAS_6.

Avînd în vedere principalii componenţi mineralogici ai granulitului, se vor evidenţia relaţii de interdependenţă între proprietăţile acestor componenţi şi caracteristicile fizice-mecanice şi chimice ale granulitului, acceptînd

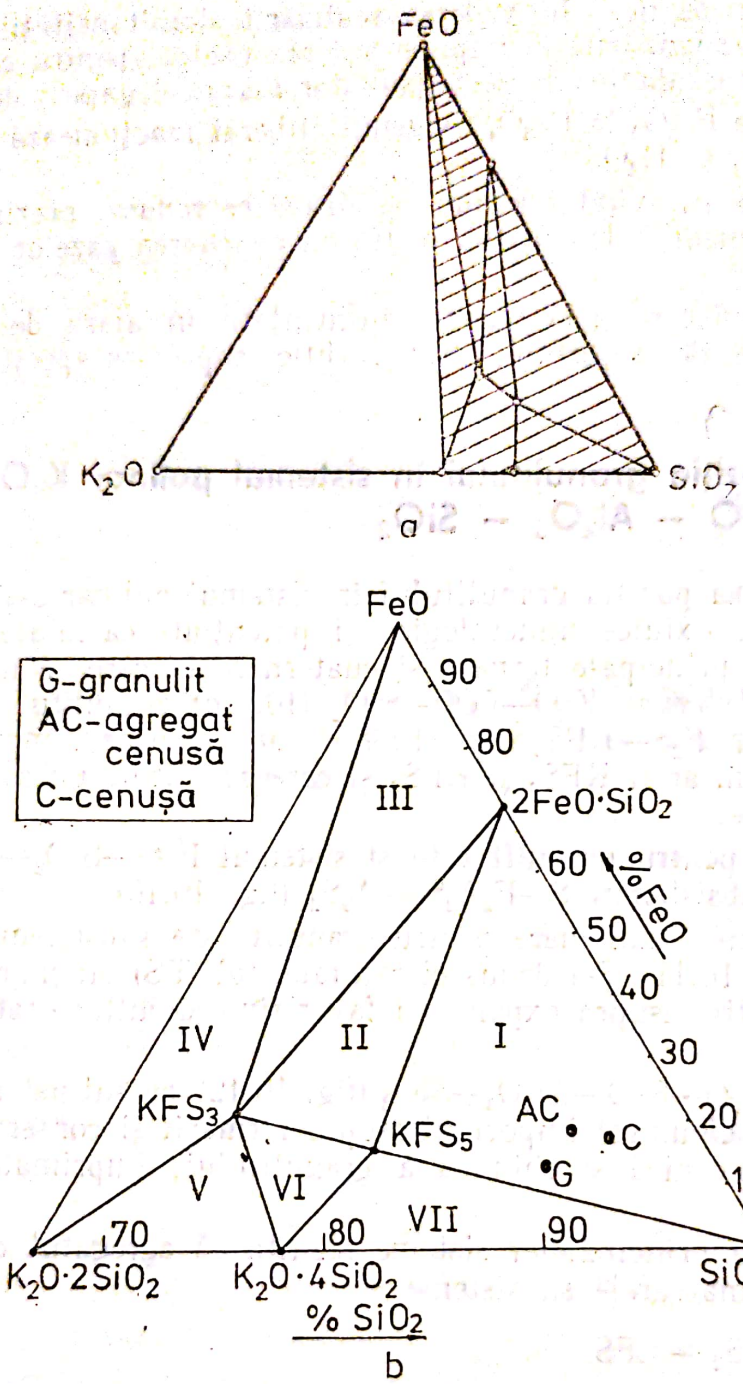


Fig. 10.9

teza conform căreia proprietăţile unor materiale sînt funcţii aditive de cantităţile şi calităţile componenţilor de bază.

Încadrarea granulitului în subsistemele ternare şi cuaternare şi calculele teoretice privind compoziţia mineralogică potenţială permit formularea următoarelor concluzii:

— *reacţii în fază solidă şi lichidă.* La arderea granulitului se formează o serie de compuşi mineralogici fuzibili cu faialitul (F_2S), olivinul (C_2FS_2),

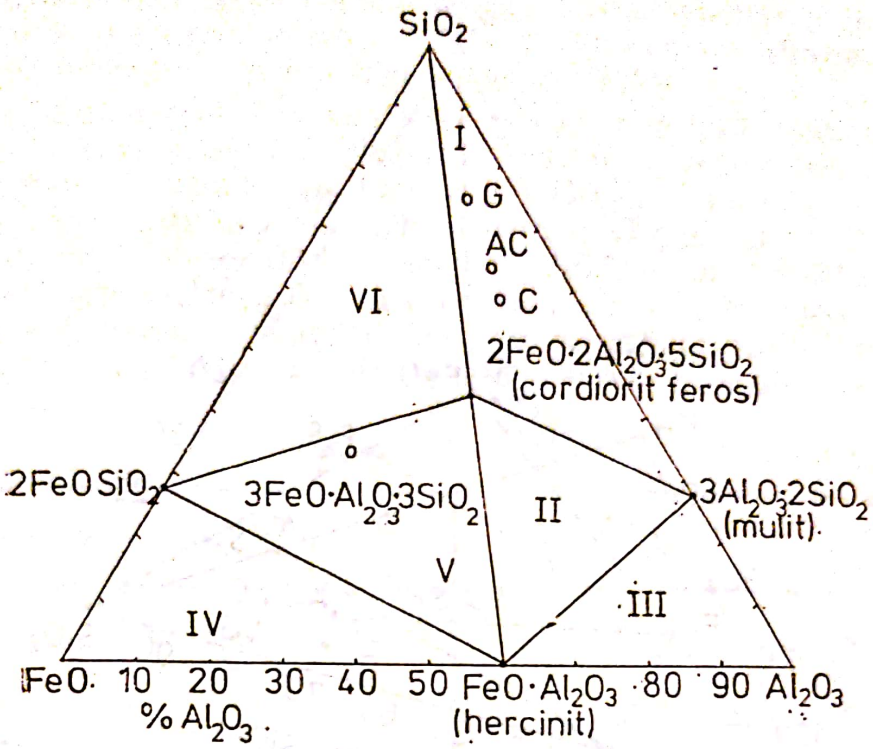


Fig. 10.10

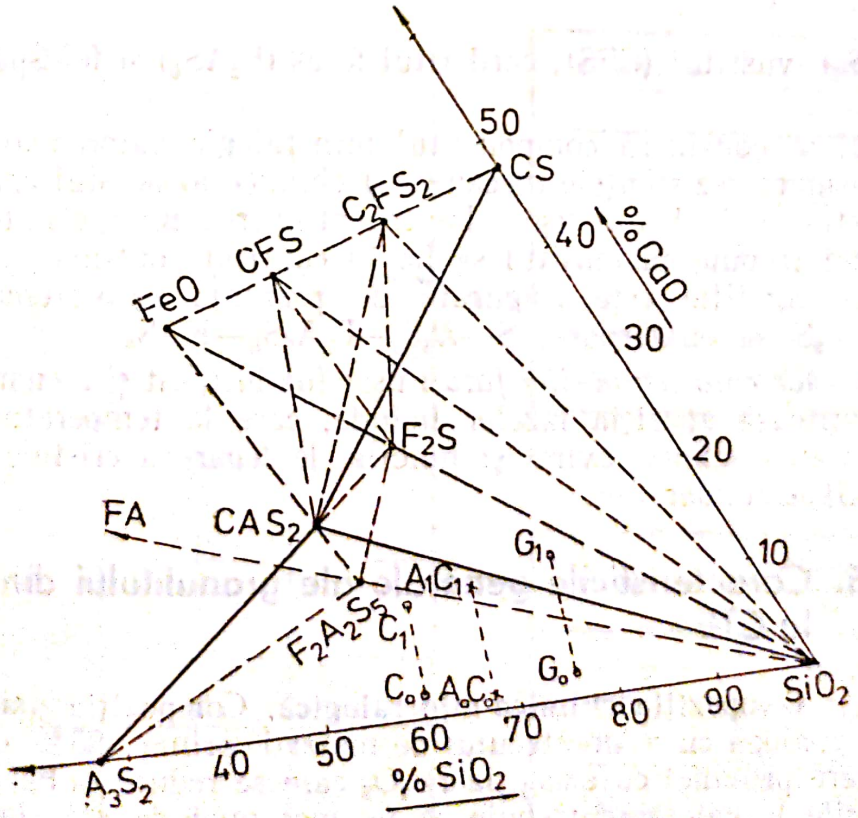


Fig. 10.11

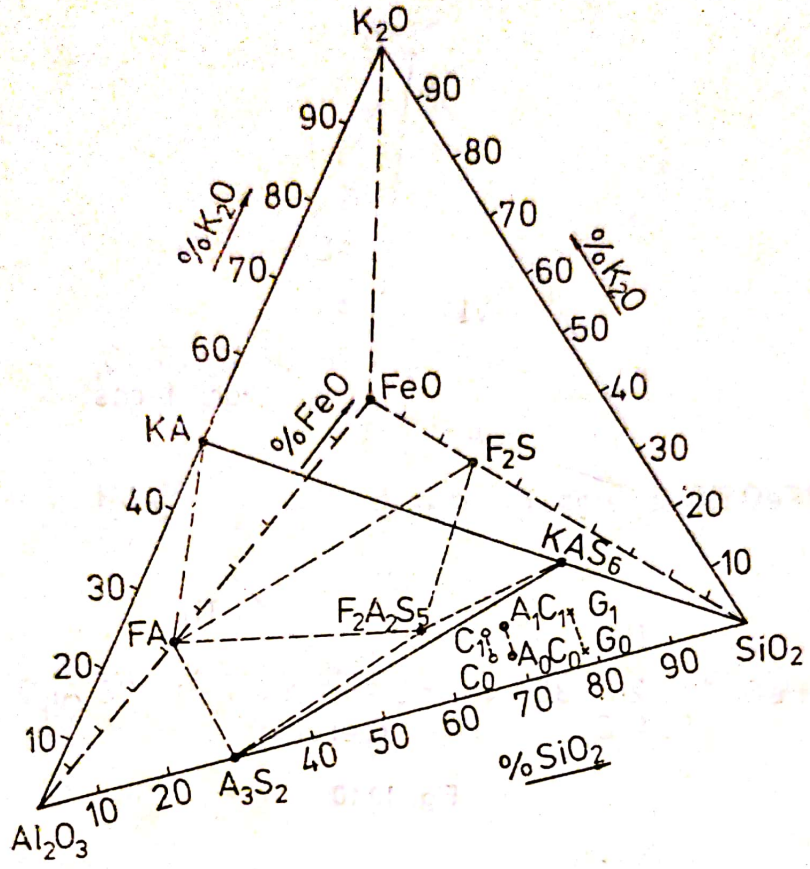


Fig. 10.12

mulitul (A_3S_2), vustitul (CFS), corderitul feros (F_2AS_5) și feldspații de sodiu, potasiu etc.

Mulitul se consideră componentul mineralogic valoros al granulitului întrucît el asigură rezistențele mecanice și chimice al acestui agregat utilizat pentru structurile de beton ușor. Pentru atingerea unor rezistențe maxime a granulitului trebuie ca mulitul să fie în cantitate optimă.

Această condiție este asigurată de prezența subsistemelor ternare, C—$F_2A_2S_5$—A_3S_2 și cuaternare, S—A_3S_2—$F_2A_2S_5$—KAS_6.

— *preponderența compușilor fazali* ușor fuzibili, cît și a cuarțului. Acești compuși facilitează apariția fazelor lichide, care la temperatura de ardere sînt în cantitate maximă avînd și funcția de legare a cristalelor de cuarț, anortit, mulit secundar etc.

10.2.5. Caracteristicile generale ale granulitului din cenușa de la CTE

10.2.5.1. **Compoziția chimico-mineralogică.** Compoziția oxidică a agregatului este analogă cu a amestecului de materii prime (85% cenușă, 15% argilă din care provine) cu excepția Fe_2O_3 care se reduce la FeO prin ardere.

Pierderile la calcinare trebuie să fie mai mici de 4%, iar conținutul în sulfați mai mic de 3%.

Compoziţia mineralogică s-a studiat prin difractometrie şi microscopie electronică, ea are o mare importanţă, întrucît aditiv cu cristalinite determină proprietăţi fizico-mecanice şi chimice ale granulitului.

În perioada de ardere după epuizarea reacţiilor în fază solidă apare faza lichidă parţială care înconjură granulele cristaline refractare, legîndu-se într-un tot unitar prin funcţia de liant la solidificare. La temperatura de ardere maximă a granulitului, faza lichidă dizolvă o mare parte din cristale şi în special de mulit, conducînd la scăderea rezistenţelor mecanice ale agregatului. Aceasta este raţiunea pentru care compoziţia mineralogică calculată în funcţie de încadrarea agregatului în sistemul polinar K_2O—CaO—FeO—Al_2O_3—SiO_2 este diferită de cea determinată prin raze X pe probe de granulit.

Tabelul 10.2

Caracteristici	Valori obţinute	Stas 2386-73
Aspectul	Granule rotunde de culoarea brună	
Forma granulelor		
b/a	0,83	0,7
c/a	0,65	0,7
Granulozitatea *T*(%)		
50 mm	0/7 7/16	
16 mm	— 82	
7 mm	91 4	
5 mm	48 —	
3 mm	3,0 —	
1 mm	2,5 —	
Densitatea în stare afînată şi uscată (kg/m³)		
Sort		
0—7 mm	927	
7—16 mm	743	
16—31 mm	720	
Densitatea aparentă, g/cm³	1,1	
Porozitatea, %	60	
Rezistenţa la strivire, daN//cm²)	50	35

Tabelul 10.3

Fracţiunea mm	Densitatea aparentă, kg/m³
0—7	930
7—16	745
16—31	710

Tabelul 10.4

Fracţiunea mm	Densitatea aparentă, kg/m³
0—5	max. 950
5—10	700—750
11—20	500—700
21—40	450—500

Tabelul 10.5

Fracţiunea	Absorbţia de apă %
0—7	10,0
7—16	11,0
16—31	11,5

Prezența fazei lichide în cantități mari care nu pot cristaliza la răcire decît în proporții reduse determină formarea preponderentă a fazei vitroase 85—90% restul fiind constituit din faze cristaline.

Prin difracția cu raze X au fost indicate minerale de cuarț, mulit, anortit.

Pentru ameliorarea calitativă și cantitativă a structurii mineralogice, cercetările pe plan mondial evoluează în direcția anticipării vitezei relative de formare a cristalelor și de apariție a fazei lichide, în funcție de compoziția chimică, mărimea și distribuția mineralelor, viteză și temperatura de ardere [10.12; 10.13].

10.2.5.2. **Caracteristicile fizico-mecanice ale agregatelor.** În tabelul 10.2 se prezintă caracteristicile fizico-mecanice ale granulitului din cenușă.

— *aspectul granulelor*: rotund, similar ceramicii, de culoare brună, cu suprafața netedă;

— *densitatea aparentă*: în stare afînată (ρ_{ga}) este dependentă de granulație (tabelul 10.3).

În U.R.S.S. [10.14] s-a obținut granulit cu densități date în tabelul 10.4.

— *adsorbția de apă*: este în funcție de mărimea fracțiunilor (tabelul 10.5).

Așa cum se observă din tabelul 10.5, valorile adsorbției de apă sînt inferioare limitei maxime admise 35% din STAS 2286-75 și de asemenea sînt mai mici decît ale granulitului din argilă fabricat industrial la noi în țară.

Capacitatea de absorbție este în dependență de timp și este redată în fig. 10.13.

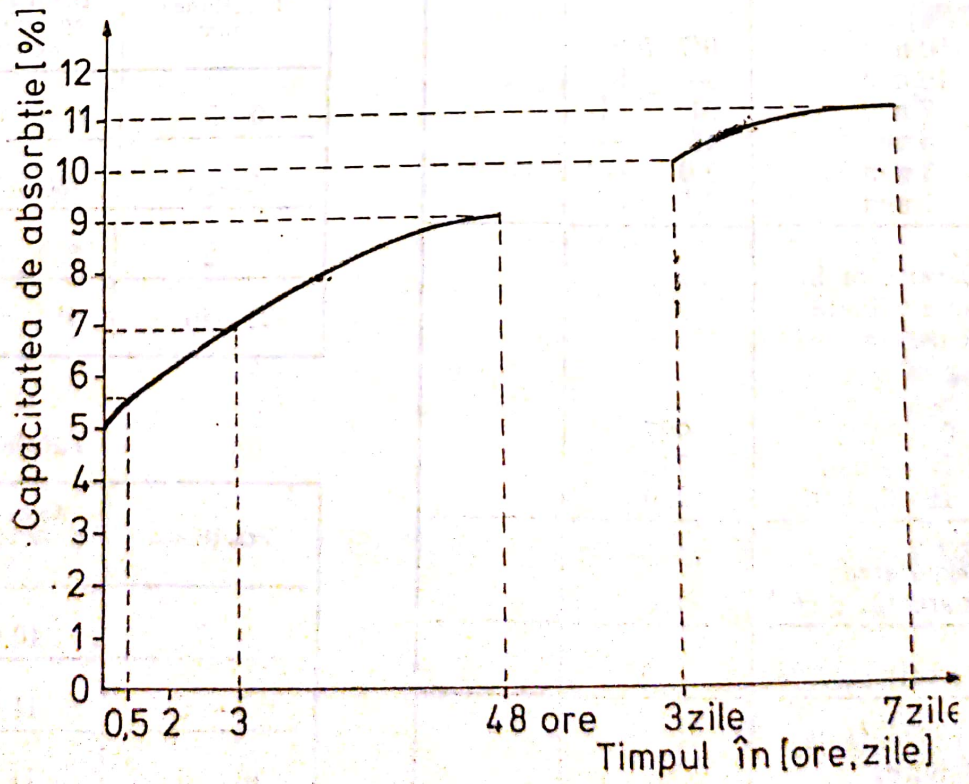


Fig. 10.13

În R.F.G. [10.15] s-au obţinut agregate uşoare din cenuşi cu absorbţie de 1—2% la 24 ore şi 3—5% la o densitate ρ_a = 1,55...1,68 g/ m³.

Pentru agregatele uşoare obţinute din cenuşă de firma Lytag—Anglia [10.16], absorbţia de apă la saturaţie este de 12% pentru granulele mari şi 5% pentru cele fine (0,5 m/m).

— *rezistenţa la strivire* reprezintă o caracteristică importantă pentru obţinerea betoanelor uşoare de rezistenţă, mai ales pentru structurile armate simple şi precomprimate.

În concordanţă cu teoriile de rupere ale betonului uşor [10.17], rezistenţa agregatelor nu trebuie să afecteze evoluţia normală a rezistenţelor betonului.

Pentru a răspunde dezideratelor impuse betoanelor uşoare, pe plan mondial, eforturile au fost îndreptate spre creşterea rezistenţei mecanice a agregatelor uşoare păstrînd densitatea constantă.

Literatura de specialitate nu indică pînă în prezent posibilităţile corelării cu certitudine a multiplilor factori care converg spre creşterea rezistenţelor mecanice.

O soluţie certă se referă la creşterea conţinutului de mulit la ardere.

Studiile viitoare trebuie să soluţioneze şi problema asigurării unei structuri poroase omogene ca mărirea şi distribuţia uniformă a porilor cu preponderenţă, pori închişi şi mici care asigură, la densităţi scăzute,rezistenţe mecanice superioare. În unele state ca S.U.A., Japonia, Anglia s-au obţinut rezistenţe la strivire de 150 daN/m² pe agregate uşoare de tip granulit folosibile pentru betoanele precomprimate.

Pentru mărirea rezistenţei mecanice a agregatelor trebuie ţinut seama şi de raporturile fazale — masa vitroasă/masa cristalină, mărirea cristalelor, defectelor de reţea şi structurale etc.

După opinia noastră, rezistenţa la strivire ridicată la densităţi scăzute, constituie probleme actuale şi de viitor pentru a impune granulitul în conjunctura economică actuală, în raport cu zgura expandată obţinută cu economii de energie.

Rezistenţa la strivire a granulitului obţinut de ICPMC [10.18] este dată în tabelul 10.6.

După datele firmei Lytag [10.19], rezistenţele la strivire se situează în 45 — 60 daN/ m².

Tabelul 10.6

Densitatea kg/m³	Rezistenţa la strivire daN/cm²
560	25
620	35
740	75

Rezultă astfel că agregatele de granulit din cenuşă se comportă bine la fierbere conform testului standardizat. (v. tabelul 10.2).

— *stabilitatea la fierbere* — granulitul din cenuşă se comportă foarte bine la fierbere. Conform testului standardizat după 2 ore de fierbere, pierderea de masă fiind numai 1 % faţă de 2 % cît este prevăzută limita maximă conform STAS 2386-73.

— *rezistențele la gelivitate* — încercările s-au efectuat la 15 cicluri succesive. S-a constatat că pierderea de greutate este de 0,2% față de 10% cît admit normele.

După opinia noastră, 15 cicluri sînt insuficiente întrucît granulitul se utilizează la obținerea de betoane folosite în regiuni unde condițiile de gelivitate sînt mai severe. Totuși ținînd seama de absorbția de apă redusă față de porozitate se poate anticipa că betoanele cu granulit au mărci de G 50, ceea ce este acoperitor pentru domeniile de utilizare de la noi asigurînd condiția de durabilitate în timp.

— *constanța de volum* — este importantă fiindcă ne furnizează indicii privind stabilitatea sub raportul reacțiilor alcalii-agregat, conținutul de SO , MgO etc. Constanta de volum determinată după metodele standardizate este foarte bună nesesizîndu-se fisuri, crăpături etc.

— *granulozitatea* — are un rol esențial în contextul obținerii de betoane cu performanțe tehnice superioare la dozaje normale de ciment. Granulozitatea obținută pe granulit în faza de laborator și semiindustrială este redată în fig. 10.14. Se constată că granulitul obținut din cenușă, ca și cel din argilă, nu dispune de parte fină 0—0,2 mm; 0,2—1 mm și 1—3 mm.

Aceste fracțiuni pot fi substituite după opinia noastră prin utilizarea adaosului de cenușă la fabricarea directă a betoanelor, care ameliorează granulozitatea în partea fină, avînd un rol dublu, atît ca liant prin efectele hidraulice, cît și ca agregat fin.

Se poate afirma că proprietățile fizico-mecanice ale granulitului din cenușă, obținut în laborator și în faza semiindustrială, de către ICPMC corespund sub toate aspectele condițiilor STAS 2386-73 putînd fi utilizate pentru obținerea de betoane ușoare.

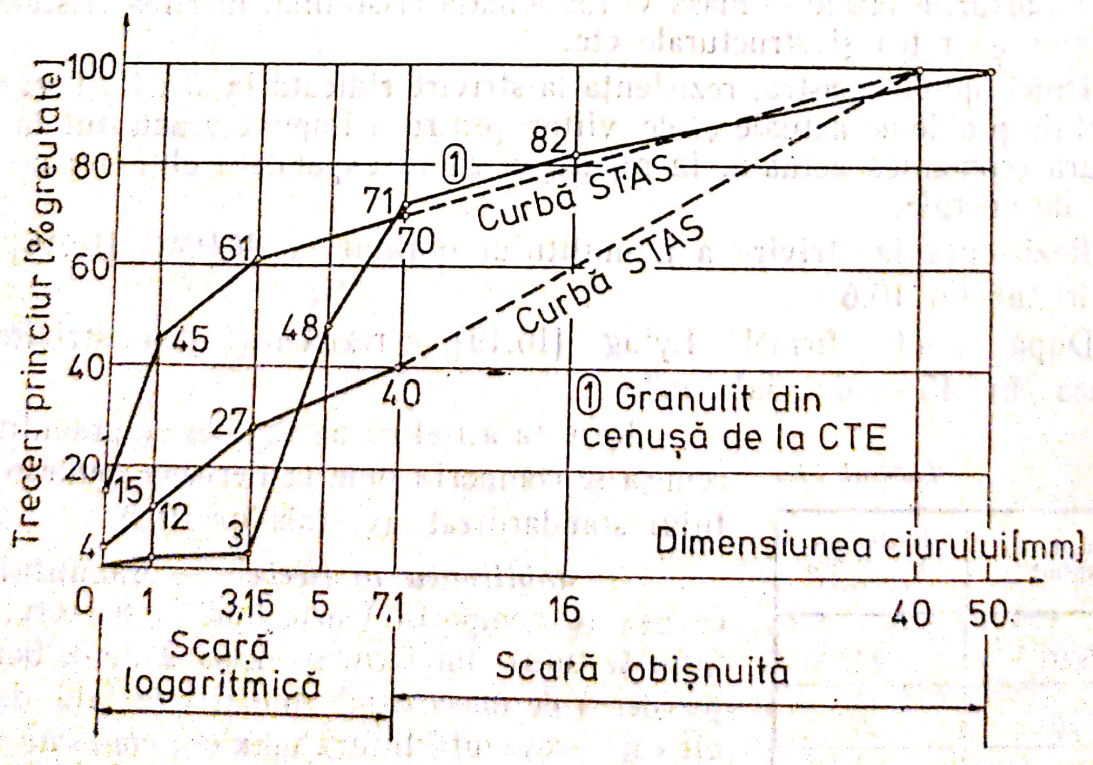


Fig. 10.14

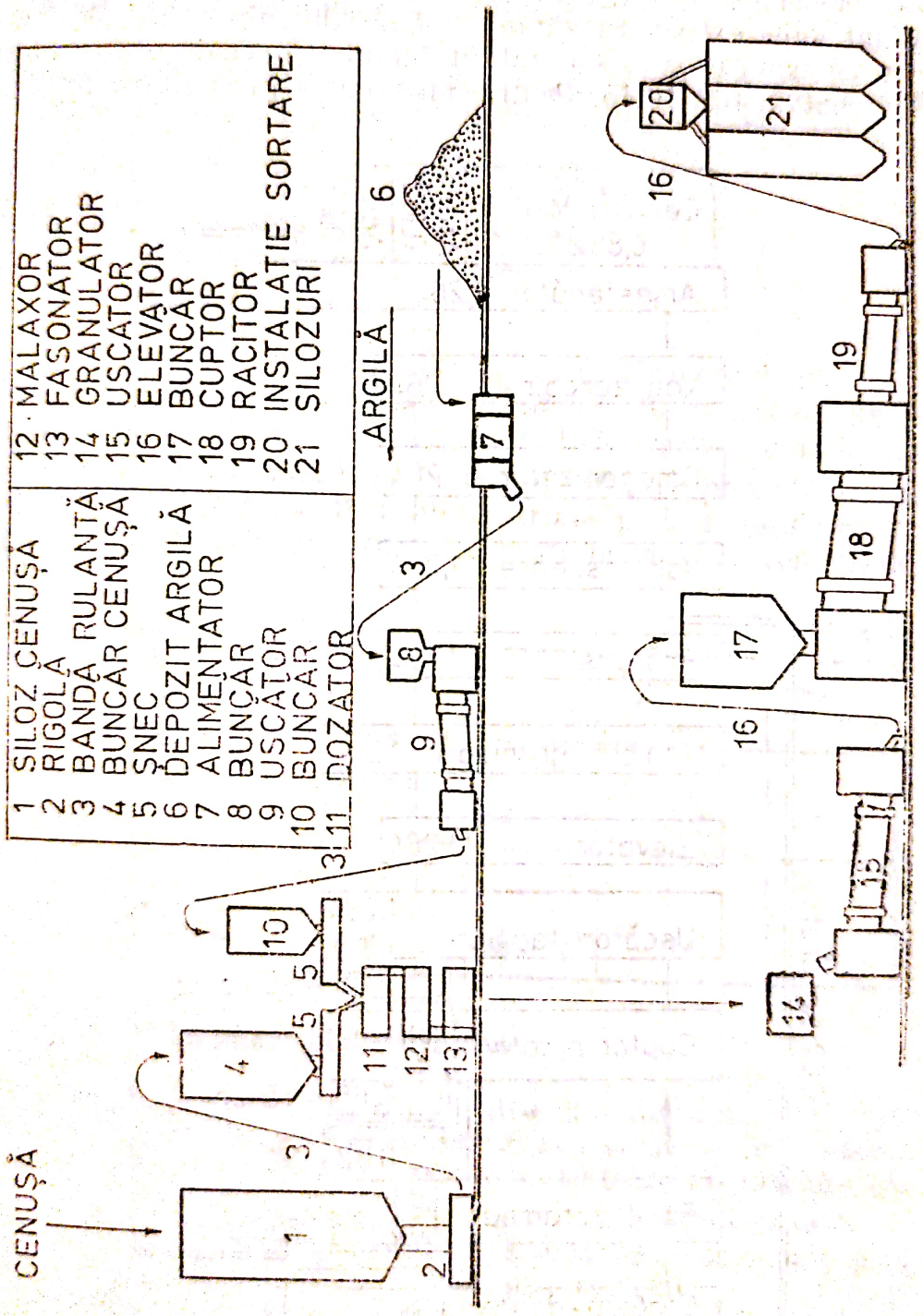

1 SILOZ CENUŞĂ
2 RIGOLĂ
3 BANDĂ RULANTĂ
4 BUNCĂR CENUŞĂ
5 ŞNEC
6 DEPOZIT ARGILĂ
7 ALIMENTATOR
8 BUNCĂR
9 USCĂTOR
10 BUNCĂR
11 DOZATOR
12 MALAXOR
13 FASONATOR
14 GRANULATOR
15 USCATOR
16 ELEVATOR
17 BUNCĂR
18 CUPTOR
19 RACITOR
20 INSTALATIE SORTARE
21 SILOZURI
ARGILĂ
CENUŞĂ

Fig. 10.15

10.2.6. Schema tehnologică de obținere a granulitului din cenușă de la CTE

În urma cercetărilor de laborator și pilot, efectuate de ICPMC [10.19] pe cenuși de la C.T.E. Mintia,Ișalnița, Paroșeni, Rovinari și pe subprodusul silicos obținut după extragerea aluminei și fierului din cenuși Mintia, zonei deficitare în agregate ușoare, s-a stabilit fluxul tehnologic pentru obținerea de granulit redat în fig. 10.15. Pentru ameliorarea plasticității intervalului

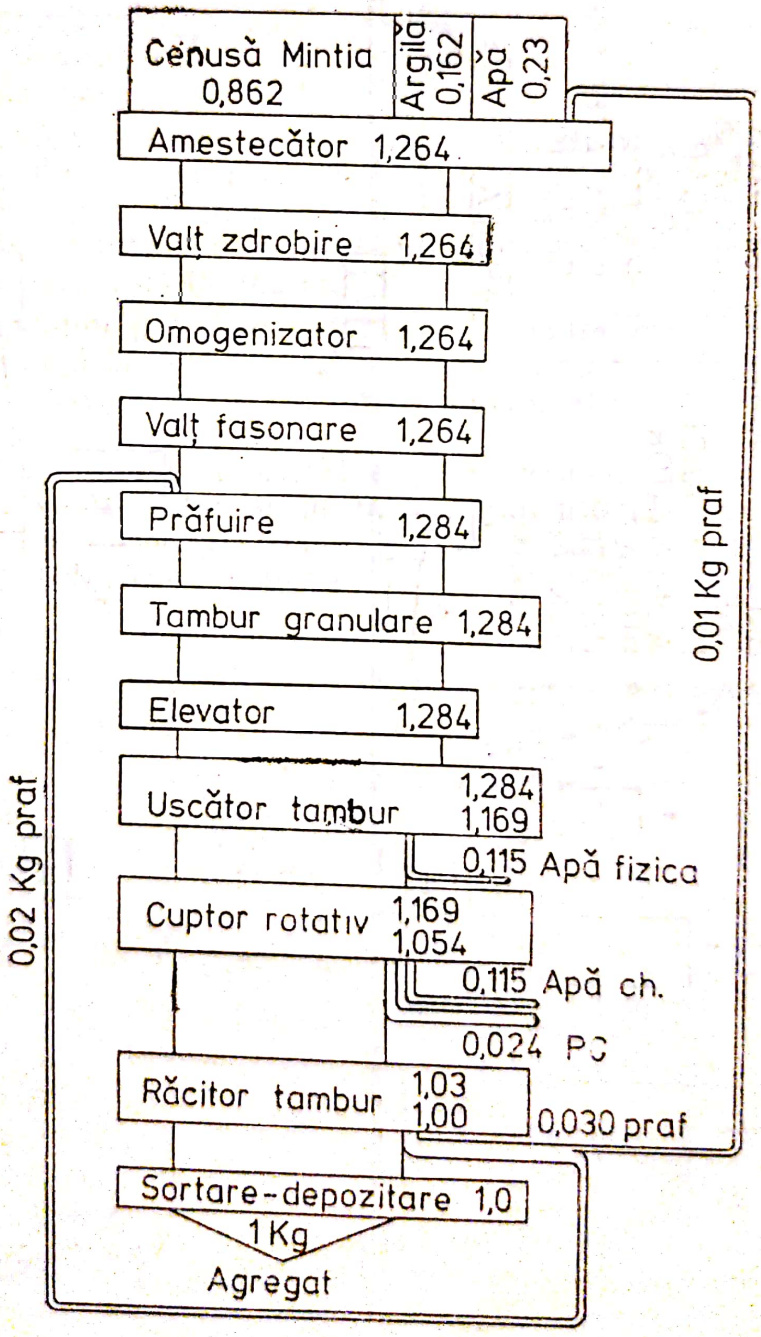


Fig. 10.16

de expandare, degajării de gaze etc. a rezultat necesitatea adăugării de argilă 25% în masa cenuşii la obţinerea de granulit.

Fazele fluxului tehnologic nu comportă în stadiul actual o tratare mai detaliată.

10.2.7. Eficienţa tehnico-economică

Consumul de materiale. Pentru întocmirea bilanţului de materiale se are în vedere respectarea principiului conservării materiei conform relaţiei:

$$\Sigma (M_i + M_e) = \Sigma (M_i + M_r) \qquad (10.4)$$

în care M_i sînt materiale intrate în proces;

M_e — materiale ieşite din proces;

M_r — materiale rămase.

Sonkey, pe baza studiilor făcute, a ajuns la concluzia că bilanţul de materiale poate fi prezentat grafic, ca în fig. 10.16, considerînd că pentru 1 kg de granulit se introduc 85% cenuşă şi 15% argilă la o umiditate de 18%.

Consumul de combustibil. În tabelul 10.7 se prezintă consumurile de combustibil în faza pilot şi semiindustrială pentru obţinerea granulitului din cenuşă în raport cu cel obţinut din argilă în urma cercetărilor ICPMC.

Tabelul 10.7

Caracteristici	U.M.	Granulit din desen silicios-Mintia	Granulit cu cenuşă
Consumul de combustibil determinat în faza pilot	kg cc/m³	65,8	77
Consumul de combustibil determinat în fază semiindustrială	kg cc/m³	74	74

10.2.8. Propuneri şi perspective

Consumurile de energie, atît pentru granulit din cenuşă, cît şi pentru cel din argilă, sînt ridicate. În contextul actual energetic problema obţinerii agregatelor uşoare artificiale trebuie orientată în următoarele direcţii:

— înlocuirea granulitului din argilă cu cel din cenuşă;

— trecerea la fabricarea intensivă a agregatelor uşoare prin expandarea zgurii topite de furnal cu recuperarea căldurii;

— în funcţie de balanţa agregatelor uşoare pe regiuni, să se decidă soluţia economică eficientă pentru condiţiile respective;

— intensificarea studiilor pentru a se trece la aplicarea industrială a obţinerii granulitului din cenuşi prin ardere în CIF şi UIF după tehnologia experimentală de noi [10.10].

10.3. OBȚINEREA DE AGREGATE UȘOARE PRIN SINTERIZARE

10.3.1. Prezentarea problemei

Primele încercări de fabricare a agregatelor ușoare prin sinterizare s-au efectuat în Anglia încă din anul 1950 [10.2].

După o perioadă de eșecuri, datorită fluctuațiilor mari în conținutul de cărbune, în anul 1960 s-a pus la punct o tehnologie de către firma Lytag, care a produs, în fabricile sale din Midlands, Tilbury, Rugeley ș.a., milioane de m³/an de agregat ușor din cenuși cunoscute sub denumirea de aglit respectiv agloporit.

Procedeul Lytag s-a dezvoltat apoi în S.U.A., U.R.S.S., Japonia etc.

10.3.2. Factori care influențează sinterizarea

Compoziția chimică a cenușii, așa cum se arată în [10.1] *S* din cauză că temperatura de sinterizare este inferioară temperaturii de ardere a cărbunilor. Compoziția oxidică a cenușilor nu are o importanță esențială asupra sinterizării.

Face excepție conținutul în părți nearse care nu poate depăși 3%, întrucît duce la scăderea rezistențelor mecanice.

Suprafața specifică, respectiv mărimea particulelor, influențează în mod esențial sinterizarea și paletizarea. Analiza granulometrică determinată prin cernere nu este suficientă întrucît nu pune în evidență repartiția granulelor cu dimensiuni sub 40 μm, ori pentru sinterizare, importanța esențială o prezintă 10 μm. Din acest motiv criteriul sigur de evaluare rămîne suprafața specifică.

S-a dedus că suprafața specifică la cenuși în funcție de modul de colectare variază în limite mari, fiind de 1 500 cm²/g la cenușile de ciclon și pînă la 10 500 cm²/g la cele de electrofiltru (cînd acesta funcționează foarte bine).

Evident că, prin transport și amestecare, suprafața specifică se omogenizează spre limitele 2 550—4 550 cm²/g.

Suprafața specifică a cenușii influențează de asemenea densitatea. Între cei doi parametri există o strînsă legătură, în sensul că la suprafețe specifice între 2 550 și 4 550 cm²/g, densitatea variază între 1,9 și 2,4 g/cm³ la o distribuție a particulelor de la 1 la 100 μm.

Calcularea diametrului mediu al granulelor de cenușă se poate face cu relația:

$$D = \frac{6}{s \cdot \rho} \tag{10.5}$$

în care: D este diametrul, în cm;
s — suprafața specifică, în cm²/g;
ρ — densitatea specifică, în g/cm³.

S-a dedus că suprafaţa specifică optimă pentru sintetizare este între 2 500 şi 4 500 cm²/g, în timp ce pentru folosirea cenuşilor în domeniul lianţilor, activitatea hidraulică se manifestă pregnant numai pentru cenuşi cu suprafaţa specifică peste 4 500 cm²/g.

Granularea — înaintea procesului de sinterizare cenuşa aglomerează cu apă în granule mari.

Conform teoriilor în ordinea granulării elaborate de cercetători suedezi şi verificate la cenuşi de cercetători englezi [10.16], o granulă umedă de cenuşă constituită din aglomerarea în stare umedă a mai multor particule, poate fi considerată ca un sistem capilar formată dintr-un ansamblu de pori interconectaţi plini cu apă.

În această situaţie rezistenţa iniţială a unei granule depinde de: mărimea suprafeţei specifice, tensiunea superficială şi gradul de compactare. Gradul de compactare G_c se calculează cu relaţia:

$$G_c = \frac{1-e}{e}$$

în care: e este volumul de pori, care poate fi considerat ca o mărime complementară compactităţii.

Se observă că la o reducere a porozităţii de la 33% la 25%, gradul de compactare creşte de la 2 la 3, fapt ce determină o majorare cu 50% a rezistenţei granulelor.

Cenuşa avînd în general o suprafaţă specifică mare, majoritatea particulelor fiind de dimensiuni micronice, facilitează obţinerea unei bune compactităţi a granulelor şi în consecinţă rezistenţe mecanice iniţiale mari. O influenţă asupra proprietăţilor fizice a granulelor o prezintă şi conţinutul în cărbune, diametrul particulelor, care necesită cantităţi variabile de apă, iar prin abatere de la un optim duce la pierderi de rezistenţă etc.

Efectul imperceptibil al unui factor poate duce prin cumulare la rezultate negative. Soluţia constă în omogenizarea cenuşilor într-un rezervor, prin suflare de aer în prealabil granulării.

10.3.3. Sinterizarea

Este faza tehnologică de bază care asigură obţinerea granulelor de agregat uşor, prin ardere la 1 000°—1 200°C [10.20, 10.21]. La sinterizare particulele de cenuşă se topesc parţial şi se unesc prin puncte, obţinîndu-se o granulă ceramică cu structură poroasă. Sinterizarea se face în cuptoare rotative, amestecurile înscriindu-se în subsistemele diagramei ternare $CaO—SiO_2$ FeO (fig. 10.17) şi în funcţie de faza lichidă se pot forma agregate cu porozităţi diferite (fig. 10.18); un factor important de sinterizare, îl reprezintă permeabilitatea amestecului de granule faţă de gaze.

Pentru stabilirea condiţiilor optime scurgerii gazelor prin straturile solide de granule se are în vedere volumul de goluri V, care trebuie să posede valori adecvate pentru permiterea difuziei gazelor. Volumul de goluri mai mare se obţine pentru granulele de dimensiuni apropiate.

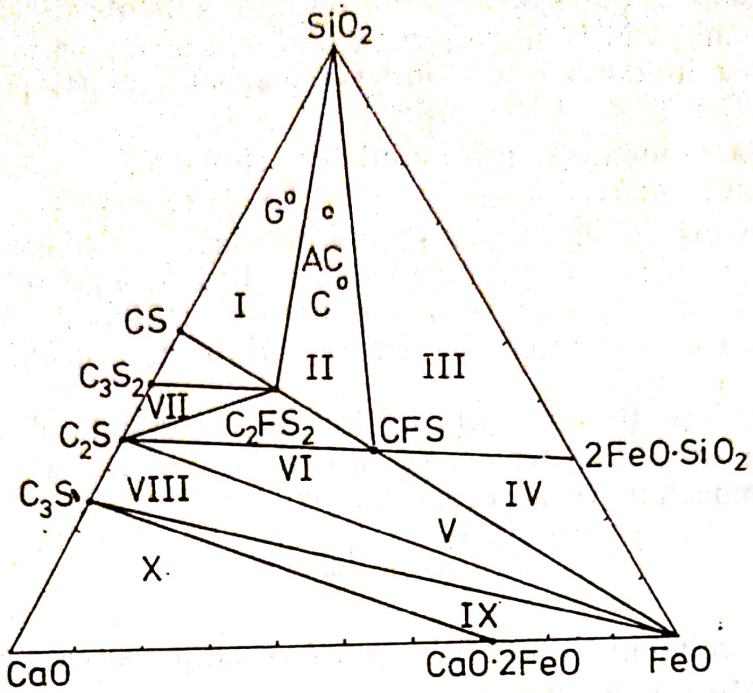


Fig. 10.17

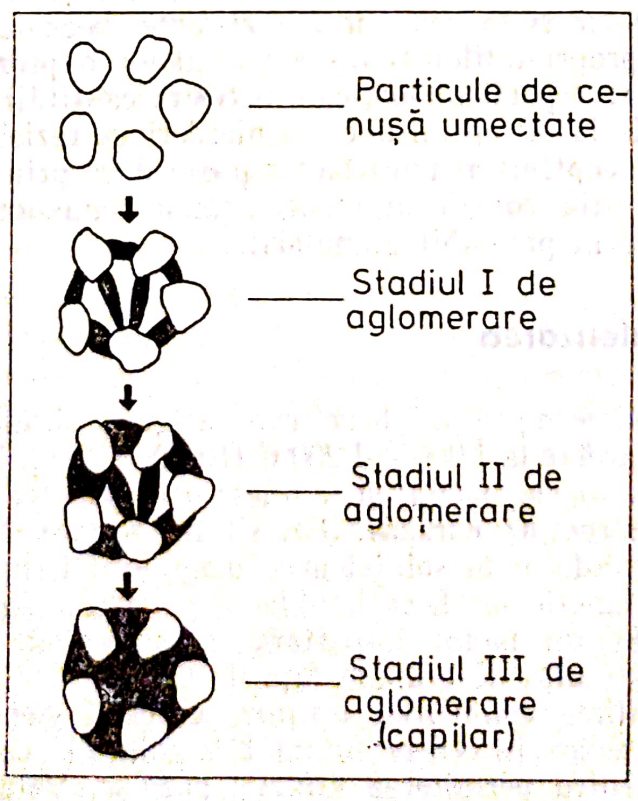
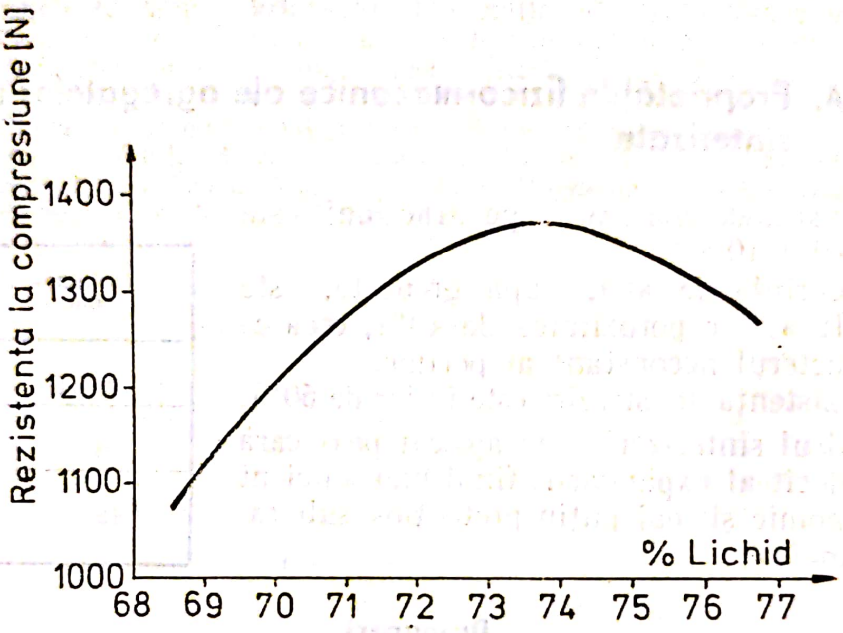


Fig. 10.18

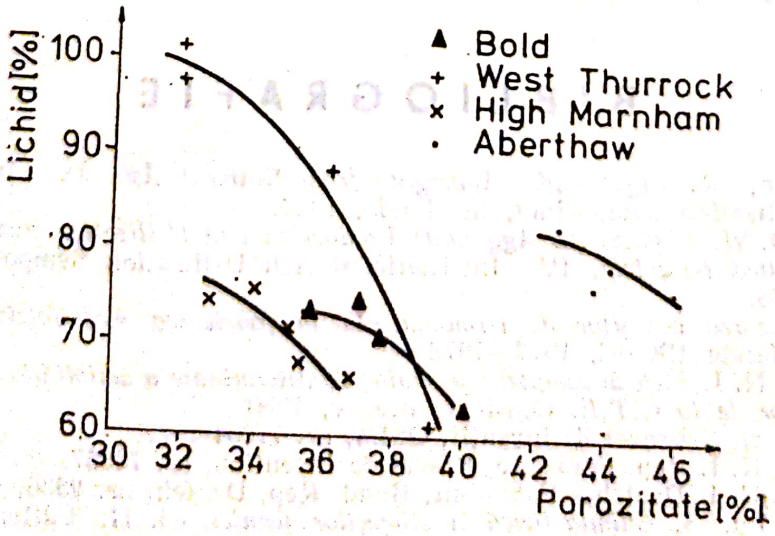
Un alt factor important este viteza de încălzire care asigură atît uscarea granulelor aglomerate, cît şi sinterizarea. La o viteză mare, apa utilizată la granulare se evaporă brusc, pulverizînd granula.

Cercetări suedeze [10.22] au stabilit o relaţie invers proporţională între rezistenţa granulelor şi raza medie a porilor.

În acest sens viteza de evaporare a apei din granulă scade proporţional cu pătratul suprafeţei specifice a particulelor care constituie granula.



a



b

Fig. 10.19

Ţinînd seama că rezistenţa mecanică a granulelor este proporţională cu suprafaţa specifică, iar viteza de trecere a vaporilor prin structura poroasă este invers proporţională cu pătratul suprafeţei specifice, se poate explica de ce o granulă cu rezistenţă mecanică mare, deci cu pori foarte fini, se poate comporta similar cu o granulă cu pori mari şi cu rezistenţă mecanică scăzută.

Este avantajos ca dimensiunea porilor să rămînă suficient de mare pentru a permite difuzia gazelor şi a vaporilor prin granule.

În practică, ţinînd seama de aceşti parametri, se realizează un compromis între rezistenţele mecanice corespunzătoare porilor (fig. 10.19 *a*, *b*).

10.3.4. Proprietăţile fizico-mecanice ale agregatelor uşoare, sinterizate

— Densitatea aparentă, pe fracţiuni este dată în tabelul 10.8.

— Absorbţia de apă, după greutate, este maximum 12%, iar porozitatea de 40%, ceea ce reflectă caracterul neconstant al porilor.

— Rezistenţa la strivire este în jur de 50%.

Procedeul sinterizării este aplicat pe o scară mai vastă decît al expandării, fiind mai eficient tehnico-economic şi mai puţin pretenţios sub raport tehnologic.

Tabelul 10.8

Fracţiunea mm	Densitatea, kg/m³
0—5	1040
6	830
12	770

Propuneri

Sinterizarea poate fi considerabil ameliorată sub raportul eficienţei tehnico-economice prin trecere la aplicarea industrială a procedeului studiat de noi [10.10].

BIBLIOGRAFIE

10.1. Klotten, R. *Lightweight Aggregate from Sintesed Ash.* IV International Ash Utilisation Symposium, St. Louis, 1976.

10.2. Moss, D. W. *Lightweight Aggregate Production and Utilization from Fly Ash in the United Kingdom,* IV International Ash Utilisation Symposium, St. Louis, 1976.

10.3. * * * *Utilizarea cenuşilor de termocentrală la fabricarea materialelor de construcţii,* Referate IPCMC, 1977—1978.

10.4. Voina, N. I. *Metode complexe şi rapide de determinare a activităţii hidraulice a cenuşilor de la C.T.E.* Consilox, Braşov, 1980.

10.5. Voina, N. I. Brevet de invenţii, OSIM, nr. 71634/1972.

10.6. Voina, N. I. Rep. Francaise, Brevet de Invention, nr. 73257.

10.7. Voina, N. I. Deutches Patentant, Bund. Rep. Deutch. nr. 2336, 404.

10.8. Solacolu, S. *Chimia fizică a silicaţilor tehnici.* ed. II. Editura tehnică, 1968, Bucureşti.

10.9. * * * *Tehnologie de fabricare a agregatelor artificiale în granule şi betoane din aceste agregate,* Referate, ICPMC, 1977, 1978.

Scanned with OKEN Scanner

10.10. V o i n a, N. I. *Procedee de ardere rapidă pentru diverse materiale.* Propunere invenţie OSIM 1981.
10.11. * * * Pat. S.U.A., nr. 3944425, 1976.
10.12. * * * Pat. S.U.A., nr. 973975, 1976.
10.13. P a n i n, A. S. Stroitelnîie Materialî, nr. 1/1976.
10.14. H o f f m a n n, H. Baufstoff Industrie, nr. 4/1970.
10.15. * * * P.F.A. Utilization, C.E.G.B., London, 1972.
10.16. V o i n a, N. I. *Materiale de construcţii*, Editura tehnică, Bucureşti, 1974.
10.17. I v a o v, I., V o i n a, N. I. M. G h e o r g h e ş.a. *Caracteristicile fizico-mecanice ale granulitului din cenuşă*, Referat ICB, 1978.
10.18. * * * *Tehnologie de fabricare a agregatelor artificiale în granule şi betoane din acestea*, Referate IPCMC, 1978.
10.19. D a v i e s, W., M i t c h e l l, D. W. *Developments in Sintering Efficiency*, International Mineral Dressing Congress, Stockholm, 1957.
10.10. B u n, T. E., C.A. T h o m p s o n and V i o l e t t a. *The Continuous Sintering Process.* I International Symposium on Agglomeration, Philadelphia, 1961.
10.21. T i g e r s c h e ö l d, M. ş.a. *Fundamental Factors Influencing the Strength of Green and Barned Pellets Made from Fine Magnetite-ore Concentrates, Aime Blast Furnace, Coxe Oven, and Raw Materials*, Conference, Proc. 9, 1950.

11

PRODUSE DIN CERAMICĂ BRUTĂ ŞI SPECIALĂ OBŢINUTE DIN CENUŞI DE LA CTE

Cenuşile de la CTE în dependenţă de compoziţia chimică şi proprietăţile fizice pot fi utilizate la obţinerea produselor din ceramică brută, gresii ceramice, şamotă, vitro-ceramică etc.

Folosirea cenuşilor într-un domeniu atît de vast al ceramicilor brute şi speciale în funcţie de particularităţile materiilor prime sînt o reflectare a tipurilor de procese ce se desfăşoară la arderea unor mase din cenuşă, respectiv cenuşă cu adaos de argilă.

În alternativa aplicării unor tehnologii diferenţiate, ca fasonarea, arderea, răcirea, se poate obţine o gamă variată de produse de la ceramica brută pînă la vitro-ceramica.

11.1. OBŢINEREA PRODUSELOR DE CERAMICĂ BRUTĂ DIN CENUŞI DE LA CTE

Pe baza compoziţiei chimice a cenuşilor asemănătoare cu a argilelor (tabelul 11.1) a proprietăţilor plastice, există două posibilităţi de utilizare a cenuşilor în industria ceramicii brute:

1) ca adaos degresant la argilă sau la sterilele de mină;

2) ca materie primă de bază cu adaos de argilă pentru ameliorarea plasticităţii condiţiilor de ardere şi proprietăţilor produselor finite.

Tabelul 11.1

Material/Oxid, %	Argilă	Cenuşă Mintia
SiO_2	55,05	51,71
Al_2O_3	15,10	25,78
Fe_2O_3	5,91	9,45
TiO_2	0,67	0,95
CaO	7,15	4,30
MgO	2,41	2,02
Na_2O	1,03	1,00
K_2O	2,58	2,19
PC	10,04	2,51
TOTAL, %	99,94	99,91

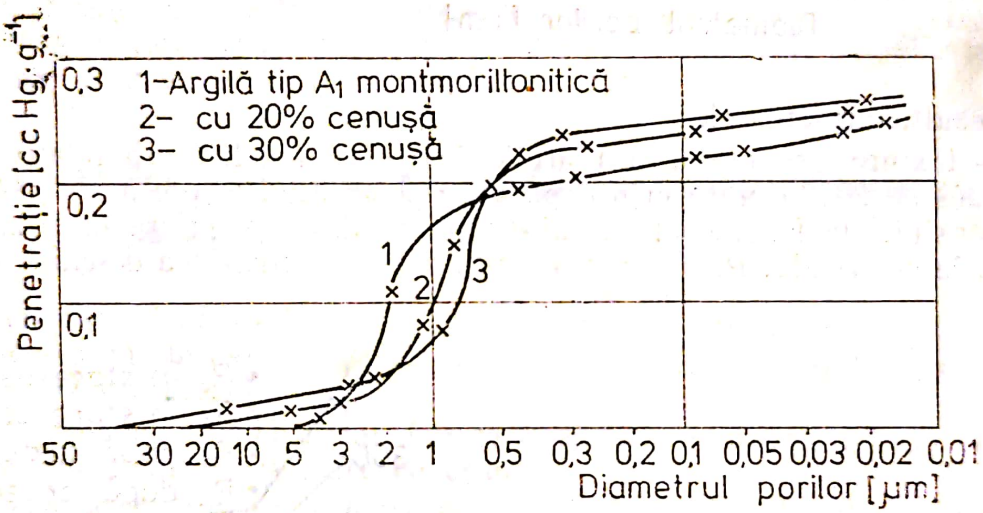
Scanned with OKEN Scanner

11.1.1. Folosirea cenuşilor ca degresant pentru obţinerea produselor ceramice

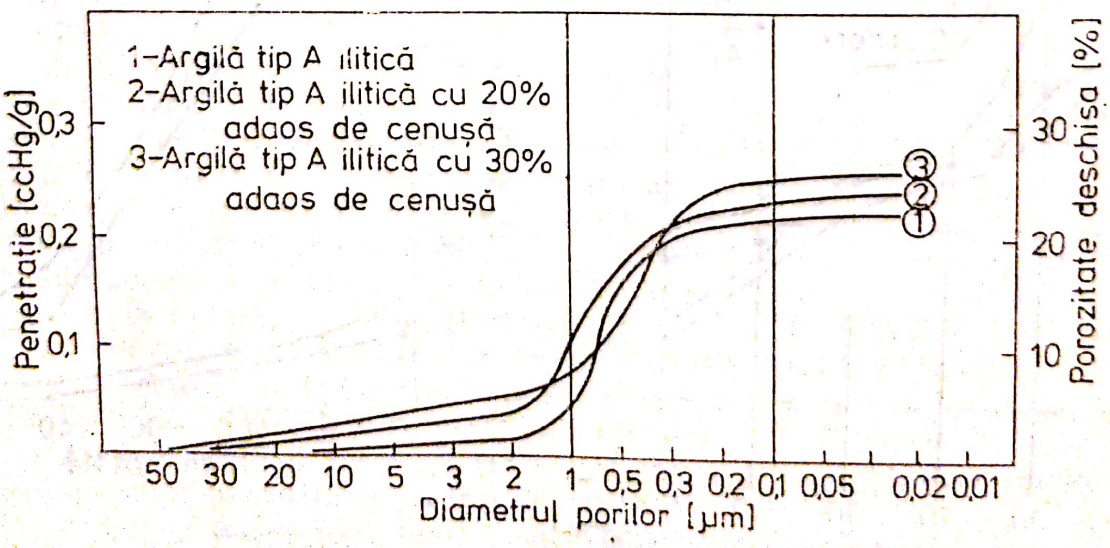
Pe baza studiilor efectuate în Anglia [11.1] şi România [11.2] a rezultat că adaosurile de cenuşă în proporţie de 15—30% au un efect favorabil asupra fasonării, reducerii temperaturii de ardere, cum şi asupra obţinerii unei texturi mult ameliorată comparativ cu a ceramicii exclusiv din argilă.

Pentru a pune în evidenţă efectul cenuşii asupra texturii produselor ceramice s-au încercat probe constituite din argile montmoriltonitică, ilitice şi steril de mină cu adaos de 15—25% cenuşă de la CTE Mintia.

În figurile 11.1 *a*, *b* şi 11.2 se reprezintă repartiţia integrală a mărimii porilor pe produse ca şi fără adaos de cenuşă.



a



b

Fig. 11.1

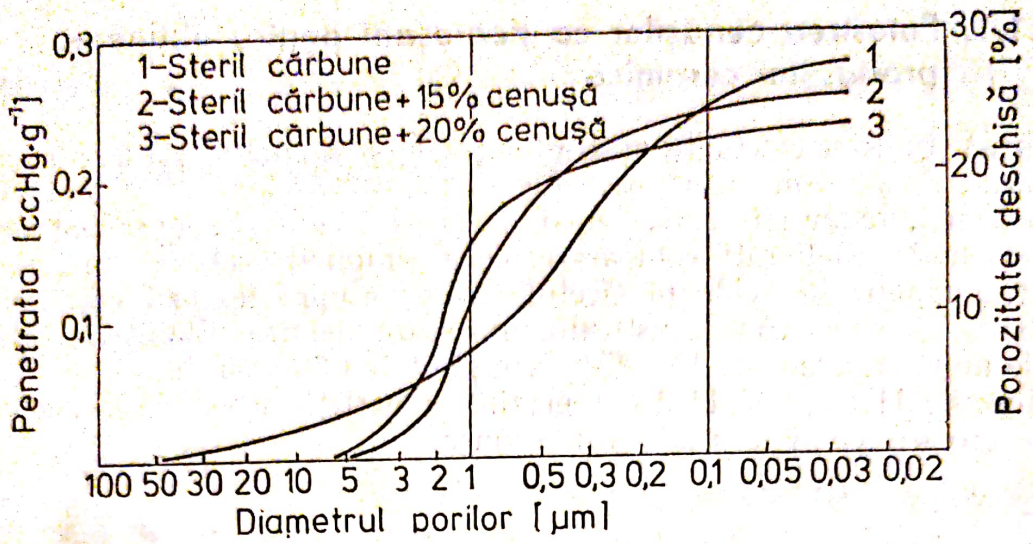


Fig. 11.2

Rezultă următoarele:

— textura produselor din argile ilitice se ameliorează relativ puţin prin adaos de 20% cenuşă prin deplasarea penetraţiei înspre porii mari, mai puţin sensibili la fenomenele de absorbţie şi difuzie capilară favorizînd rezistenţa la gelivitate. Prin adaos de 30% cenuşă porozitatea deschisă creşte,

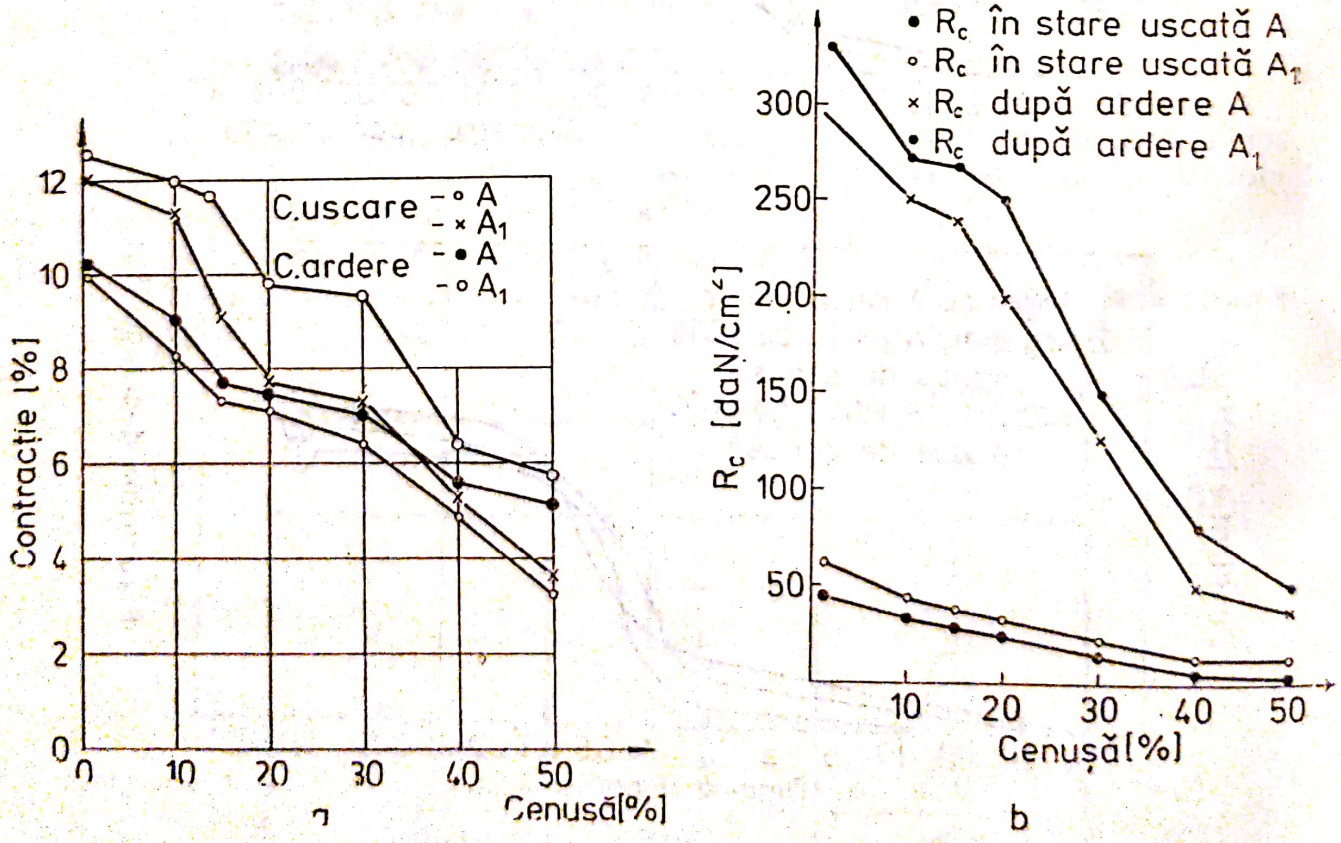


Fig. 11.3

iar penetraţia maximă se deplasează spre domeniul 0,1—1 μm considerat defavorabil proprietăţilor de durabilitate;

— textura probelor din argile montmoriltonitică este în general mai bună decît a celor ilitice predominînd porii mari. Domeniul porilor sensibili descreşte, fapt ce se reflectă în ameliorarea proprietăţilor mecanice, fizice şi chimice;

— în ceea ce priveşte comportarea sterilului de cărbune pe lîngă faptul că toate prezintă avantaje energetice realizează o structură şi textură corespunzătoare cu un adaos de 15—20% cenuşă. Soluţia poate fi aplicată la valorificarea sterilelor de cărbune din Valea Jiului prin amestecarea cu cenuşă de la CTE Paroşeni.

În fig. 11.3 *a*, *b* se dau valorile contracţiei şi ale rezistenţelor mecanice pe produse realizate cu cele două tipuri de argile şi adaosurile variabile de cenuşă. Rezultă contracţii mai mici la uscare şi ardere pentru argilele cu adaosuri de cenuşă. Rezistenţele la compresiune ca şi cele la gelivitate sînt ameliorate prin adaos de cenuşă pînă la 25%.

11.1.2. Folosirea cenuşilor ca materie primă de bază cu adaos de argilă

Cercetări şi aplicaţii deosebite ale utilizării cenuşii ca materie primă la obţinerea produselor ceramice au fost efectuate în Anglia [11.3...11.9] în SUA [11.10, 11.11].

În tabelele 11.2, 11.3 sînt date proprietăţile unor produse din ceramică brută cu adaos mediu şi mare de cenuşă.

Rezultă că dintr-un amestec de cenuşă de la 40% la 95% şi argilă de la 60% la 5%, se pot obţine produse ceramice brute cu o paletă extinsă a proprietăţilor fizico-mecanice, care pot fi folosite ca materiale de rezistenţă.

În SUA [11.11] s-a cercetat obţinerea de cărămizi din cenuşi din huilă de la CTE Virginia N-V şi S-V, precum şi cenuşi din lignit şi şisturi bituminoase. S-au utilizat compoziţii pe bază de 70%—80% cenuşă şi 20%—30% zgură de termocentrală, iar pentru ameliorarea plasticităţii şi coeziunii s-a introdus 3% silicat de sodiu. A rezultat că cenuşile de lignit şi şisturi bituminoase avînd un conţinut ridicat în CaO şi MgO — fiind de tip calcic [11.12] prezintă aderenţă pe suprafeţele utilajelor de amestecare şi reacţii exoterme cu mărire de volum, care microfisurează probele înainte de ardere. Din aceste motive sînt improprii ca materii prime în industria ceramică brută.

Din cenuşile de huilă s-au obţinut cărămizi cu proprietăţi similare cu cele din argilă, chiar la o reducere sub 1% a silicatului de sodiu.

Au fost efectuate cercetări [11.13; 11.14] legate de obţinerea ceramicii poroase din cenuşă utilizînd agenţi de expandare.

Avînd în vedere experienţa mondială în domeniul ceramicii brute, cît şi încercările de la noi din ţară [11.2; 11.15] se poate trece la folosirea mai

Tabelul 11.2

Surse şi tipuri de cărămizi	Mod de fasonare	Cărămizi din argilă fără cenuşă		Cărămizi din argilă cu cenuşă		
		absorbţia de apă, %	Rezistenţa la compresiune daN/cm²	Raportul cenuşă/argilă % vol.	Absorbţia de apă A_m, %	Rezistenţa la compresiune daN/cm²
a) Argilă slab carboniferă Hampstead Tamworth	presare consistenţă semiuscată	18,3 12,2	215 314	40/60 40/60	18,2 18,6	231 362
b) Argilă slab marnoasă Knowle Bickenhill	extrudere consistenţă plastică	22,7 20,8	250 324	50/50 39/61	19,7 27,0	252 18,5

intensivă a cenuşilor de la CTE pentru obţinerea unei game de materiale de construcţii cu proprietăţi similare cu cele din argilă.

O direcţie nouă de ardere rapidă şi eficientă o constituie procedeul brevetat de Laboratorul pentru noi materiale şi tehnologii I.C.B. [11.15].

Tabelul 11.3

Provenienţa	Mod de fasonare	Raport cenuşă/argilă % vol.	Absorbţie de apă A_m %	Rezistenţa la compresiune daN/cm²
Cenuşă de Hams Hall şi argilă marnoasă de Etruria	Fasonare automatizată	85/15 85/15	29,2 25,5	170 255
Cenuşă de Rye House şi argilă de Londra	Presare consistenţă semiuscată	85/15 85/15	32,7 30,7	152 225
Cenuşă de Portobella şi argilă din şist carbonifer	Presare consistenţă semiuscată	75/25	15,0	391
Cenuşă Rye House şi argilă de Fuller	Fasonare manuală	95/5	48,4	
		95/5	46,9	
		95/5	47,3	
		95/5	46,6	

11.2. UTILIZAREA CENUŞILOR PENTRU OBŢINEREA GRESIILOR CERAMICE

11.2.1. Posibilităţi de obţinere a gresiilor cu cenuşi

Gresiile, în comparaţie cu porţelanul, sînt mase ceramice vitrifiate, caracterizate printr-un conţinut ridicat de faze cristaline în special mulitice şi mai scăzut de faze vitroase.

În prezent există un număr ridicat de tipuri de gresie diferenţiate atît prin aspect, cît şi prin procedeul tehnologic (gresii pentru dale de pavaj, pardoseli, antiacide, tuburi de canalizare).

Fabricarea articolelor de gresie necesită compoziţii care să vitrifice prin ardere la 1 250°—1 300°C, condiţie pe care o satisfac şi pastele din cenuşă. Aceste paste degresate corespunzător trebuie să posede inclusiv o plasticitate bună pentru facilitarea fasonării şi uscării. Amestecurile vitrificabile trebuie să conţină alcalii şi oxid de fier, în proporţii adecvate procesului de vitrifiere şi silice suficientă cu rol de degresant.

Tradiţional, pentru obţinerea de gresii antiacide se utilizează mase complexe formate din argile, fondanţi şi degresanţi.

Prin programul de valorificare complexă a cenuşilor, o perspectivă nouă o constituie realizarea produselor de gresie din argilă şi cenuşă de la CTE.

De asemenea, amestecul de argilă şi cenuşă se poate utiliza şi pentru obţinerea de granulate şamotizate cu diverse destinaţii (gresii cu şamotă, agregate uşoare (10§2).

Cercetările ICPMC [11.16] au evidenţiat că aceste produse se caracterizează printr-o variabilitate mare a caracteristicilor fizico-mecanice la variaţii mici de temperatură (10°—20°C).

Această inconstanţă a proprietăţilor este determinată de conţinutul ridicat de oxizi de fier din cenuşă, cu rol de fondanţi. Întrucît în cuptoarele industriale există gradiente de temperatură de peste 40°C, fluctuaţia mare a caracteristicilor produselor, în intervale mici de temperatură, atrage după sine necesitatea de a se utiliza ca materie primă cenuşa deferizată.

Deferizarea, aşa cum s-a precizat în 12§2, este o operaţie obligatorie pentru obţinerea aluminei şi a altor metale din cenuşi.

Utilizarea cenuşilor deferizate în ceramica specială de construcţii duce la extinderea domeniului de valorificare.

La ICPMC [11.16] au fost stabilite reţete pentru obţinerea plăcilor de gresie natur, folosind argilă indigenă, cenuşă deferizată şi feldspaţi.

Reţetele au fost elaborate plecînd de la două deziderate, să asigure o rezistenţă corespunzătoare în stare crudă şi arsă şi utilizarea în amestec a unor cantităţi cît mai mari de cenuşă.

A rezultat că minimum de argilă este de 50% pentru o rezistenţă în stare uscată de cel puţin 7 daN/cm², iar cantitatea de cenuşă folosită se situează între 26 şi 43% la un conţinut de feldspat de 7—14%. Compoziţia chimică a maselor cu conţinut de cenuşă este situată în zona de cristalizare primară a mulitului din sistemul $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$.

Conținutul de fier este mai mare cu 2—3% față de gresia natur fabricată în țară.

Procesul tehnologic este analog cu cel utilizat la fabricarea gresiei obișnuite.

Caracteristicile fizico-mecanice ale gresiilor obținute din amestecuri cu cenușă se încadrează în condițiile STAS 5939—73 cu mențiunea că rezistența la încovoiere a plăcilor este dublă față de prevederile standardizate.

Masele cu conținut de cenușă pot fi fluidificate cu tripolifosfat de sodiu și silicat de sodiu. Din cauza faptului că cenușa reține o parte din cantitatea de apă masele cu conținut mai mare de cenușă fluidifică la o greutate litrică mai mică. Acest fapt nu îngreunează operațiile de desecare prin atomizare și filtrare.

Datorită culorii (brun deschis) mai puțin reușite, ca în cazul gresiilor clasice gresiile din cenușă se utilizează în special glazurate.

Plăcile de gresie glazurate din cenușă pot fi obținute prin monoardere. Cercetări recente au demonstrat posibilitatea glazurării pe crud cu condiția uscării prealabile a plăcilor la 200°C într-o etuvă electrică urmată de răcirea la 50°C. Plăcile se trec apoi la ultima fază folosind glazuri crude opacizate cu silicat de zirconiu, mate lucioase, albe și colorate.

Obținerea plăcilor de gresie ceramică neglazurată monoarsă din cenuși de la CTE își modifică sensibil caracteristicile fizico-mecanice de calitate. Se poate conta pe diminuarea costului gresiilor determinată de prețul mai redus al cenușii deferizate în raport cu argila. În acest caz se pot realiza economii între 20—50 lei/t sau 0,50—1,25 lei/m².

Pentru plăcile de gresie glazurată concomitent cu reducerea costului glazurii se realizează și o simplificare a procesului tehnologic.

Utilizarea glazurii crude permite excluderea fritării cu consecințe deosebite asupra reducerii costurilor (60%).

Tehnologia de fabricare a acestor produse prin monoardere exclude arderea în faza a doua a plăcilor neglazurate, devenind disponibil al doilea cuptor. În consecință se realizează economii de combustibil și de investiții.

Pe ansamblu rezultă o economie de 27,50 lei/m², iar în cazul unei producții de 400 000 m²/an reducerea costurilor atinge circa 300 000 lei/an pentru gresie natur și 3 000 000 lei/an pentru gresie glazurată cu șansa de a valorifica 3 000 t cenușă.

11.3. OBȚINEREA DE ȘAMOTĂ DIN CENUȘI GRANULATE

Pentru înlocuirea argilei refractare în tehnologia de obținere a șamotei granulate, folosită ca degresant în masele de gresie la ICPMC [11.16], s-au făcut studii privind granularea pulberii din cenuși deferizate. A rezultat că soluția este posibilă cu condiția de a ameliora comportarea cenușilor cu un adaos redus de argilă și dextrină. Pentru granulare s-a utilizat un granulator cu taler înclinat. Încercările pe granulele crude și arse din cenușă au reliefat o mai mare rezistență a granulelor fapt ce permite introducerea directă la uscare și ardere pentru obținerea de șamote.

Pe baza cercetărilor actuale se anticipează două direcţii de utilizare a cenuşii în acest domeniu:

— obţinerea şamotei granulate necesare la realizarea tuburilor de gresie substituind şamota din argilă;

— obţinerea şamotei speciale din cenuşă superior deferizată (% $Fe_2O_3 \leqslant 3\%$), utilizată pentru fabricarea produselor refractare.

11.4. OBŢINEREA DE PRODUSE VITROCERAMICE DIN CENUŞĂ DE LA CTE

11.4.1. Prezentarea problemei

Un domeniu nou de valorificare a cenuşilor îl constituie utilizarea lor la obţinerea de produse vitro-ceramice. Aceste produse se caracterizează printr-o structură preponderent cristalină (90%), constituită din microcristale cu textură omogenă şi compactă, ce le conferă proprietăţi speciale mecanice, electrice, optice, termice şi chimice. Datorită acestor proprietăţi deosebite există în prezent o tendinţă mondială pentru cercetarea şi dezvoltarea tehnologiilor de obţinere a materialelor vitroceramice. Eforturile sînt îndreptate înspre optimizarea condiţiilor de cristalizare dirijată şi controlată şi a unei texturi cu compactitate maximă care asigură performanţe ridicate vitro-ceramicii ca: rezistenţe mecanice şi la uzură ridicate, proprietăţi antiacide etc., fapt pentru care domeniile de utilizare se extind în industria chimică, minieră, electronică, construcţii etc. De la porţelanul de sticlă, obţinut în România încă din anul 1953 [11.17], şi Pyroceramul, fabricat în 1957 de firma Corning Glass, în ultimii douăzeci de ani s-a realizat, dintr-un amestec de materii prime speciale, un foarte mare număr de tipuri de vitroceram situate în diverse sisteme polinare. Pentru economia de materii prime în ultimii ani s-au efectuat cercetări de obţinere a vitroceramului din cenuşi de la CTE, atît în străinătate [11.17; 11.18; 11.19; 11.20], cît şi la noi în ţară [11.21; 11.22]. O direcţie nouă şi de perspectivă în acest sens o constituie procedeul propus în [11.15].

11.4.2. Bazele teoretice ale obţinerii vitroceramicii din cenuşi

Pentru obţinerea vitroceramicii trebuie respectate două condiţii fundamentale şi anume topirea integrală a cenuşilor şi cristalizarea omogenă şi fină la solidificare. Ambele condiţii depind esenţial de compoziţia chimică a cenuşilor. Din studiile comparative ale compoziţiilor oxidice ale cenuşilor de la CTE Işalniţa, Mintia, Doiceşti şi Paroşeni a rezultat similitudinea lor chimică, caracterizată prin limite restrînse de variabilitate (tabelul 2.4).

Pe baza acestui criteriu există posibilitatea încadrării cenuşilor de provenienţă în aceleaşi sisteme oxidice. În acest context, rezultatele cercetărilor pe un singur tip de cenuşă pot fi extrapolate şi generalizate şi pentru celelalte cenuşi de la CTE. Cercetările efectuate la I.P.Bucureşti [11.21; 11.24] au utilizat ca materie primă cenuşa de la CTE Mintia. Pentru anticiparea ten-

dinţei de formare a structurii vitroase trebuie respectat criteriul winter [11.17] conform căruia raportul dintre numărul de electroni de valenţă *p* din molecule şi numărul atomilor trebuie să fie > 2. R. Dinescu şi M. Hetea [11.21], calculînd raportul dintre numărul de electroni *p* şi numărul de atomi, pentru întreaga compoziţie oxidică a cenuşilor de Mintia, constată că are valori > 3, ceea ce reflectă posibilitatea obţinerii cu uşurinţă a produselor vitroceramice.

În paralel cu respectarea criteriului winter, pentru obţinerea de produse vitroceramice, un interes deosebit îl poartă studierea echilibrelor termice din sistemele multicomponente în care se încadrează cenuşa de Mintia. Principalii componenţi ai cenuşii fiind SiO_2 (50%), Al_2O_3 (26%), Fe_2O_3 (10%) şi CaO (5%), se impune cunoaşterea relaţiilor de echilibru termic fazal din sistemul cuaternar $CaO—Fe_2O_3—Al_2O_3—SiO_2$, care permite stabilirea componenţilor de parageneză şi posibilităţile de cristalizare a compusului mineralogic principal. Această tendinţă prezintă unele dificultăţi legate de studierea insuficientă a acestui sistem în zona acidă în care se încadrează cenuşile. Sistemul a fost studiat de C. Brisi [11.25] referitor la coordinare, de Majumdar [11.26] pentru unele suprafeţe lichid şi de către Dinescu şi Hetea [11.21] care au stabilit suprafaţa lichidus în zona acidă pe baza unor ipoteze proprii.

Prin recalcularea compoziţiei oxidice a cenuşii de Mintia (tabelul 2.4), pentru cei patru componenţi principali a rezultat un conţinut de 56,9% SiO_2, 23,5% Al_2O_3, 11,7% Fe_2O_3 şi 7,9% CaO, care se încadrează în punctul *P* din subsistemul cuaternar $S—A_3S_2—CAS_2—F$ (fig. 11.4).

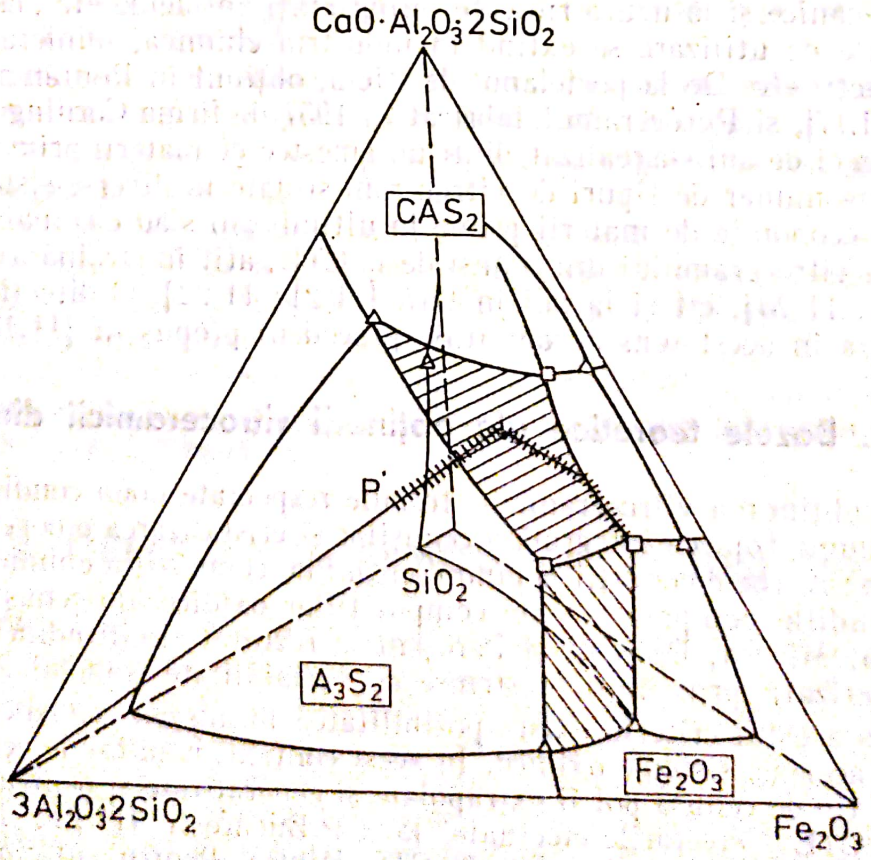


Fig. 11.4

Din construirea traseului posibil de topire şi solidificare pentru compoziţia *P* corespunzătoare cenuşii rezultă că, la solidificarea de echilibru complet, compuşii de parageneză sînt: SiO_2, CaO, AS_2, $2SiO_2$, S_2A_3 şi Fe_2O_3 dintre care S_2A_3 reprezintă compusul de cristalizare primară. Dinescu şi Hetea [11.21] au studiat şase amestecuri de cenuşă cu adaosuri de compoziţii, brevetate, notate de la 1 la 6, care au fost arse la temperaturi între 1 450° şi 1 500°C. [11.23].

Topitura rezultată a fost supusă unei răciri lente într-un cuptor electric încălzit în prealabil la 900°C. Pentru determinarea capacităţii şi temperaturii de cristalizare s-au utilizat metoda analizei termodiferenţiale şi a gradientului termic (fig. 11.5).

Rezultă următoarele:

— curba 1 prezintă efecte endoterme şi exoterme care nu au o semnificaţie deosebită pentru procesul vitrifierii, avînd şi o capacitate redusă de cristalizare a sticlei. Este posibilă formarea unei soluţii solide de tipul α — cuarţului (efectul endoterm de la 400°C) testat şi roentgenografic. Efectul exoterm de la 880°C reflectă cristalizarea soluţiei solide cu structură α — cuarţ;

— curba 2 indică două efecte endoterme: primul foarte dezvoltat la 398°C şi al doilea la 754°C şi un efect exotermal 1 035°C. Efectul endoterm de la 398°C este probabil legat de transformări polimorfe ale soluţiei solide de tipul α — cuarţ, iar cel de la 754°C este atribuit modificărilor structurale

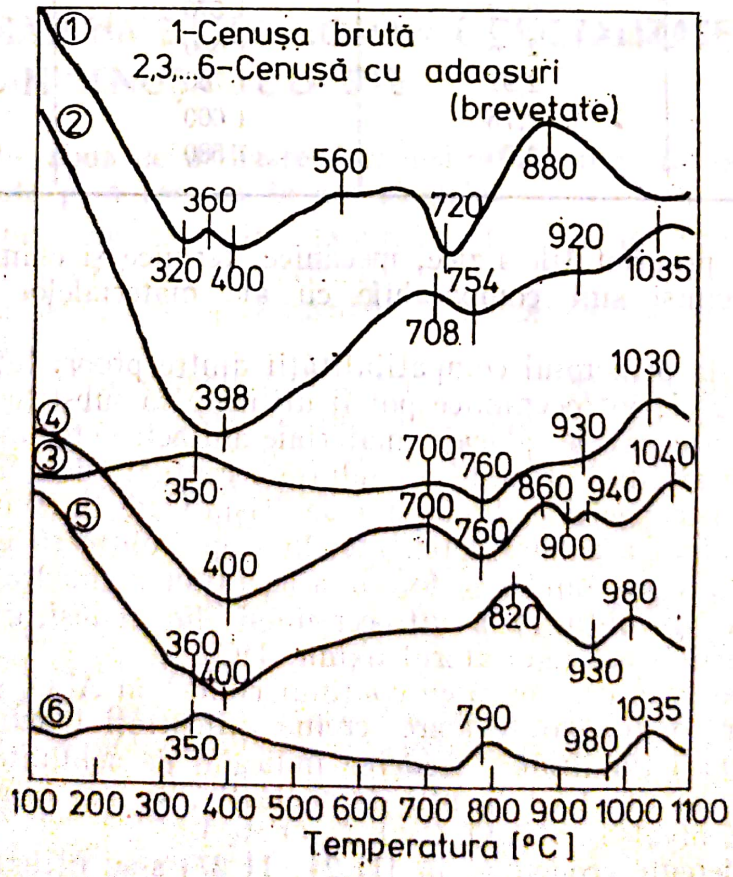


Fig. 11.5

ale stării vitroase. Efectul exoterm de la 1 035°C reflectă cristalizarea sticlei de anortit;

— curba 3 nu prezintă efectul de la 400°C similar cu proba 6. Absența acestui efect este determinată de formarea unei cantități mari de anortit, așa după cum a rezultat din calculul compoziției fazale. Probele 3 și 6 au un efect exoterm la circa 1 035°C care reflectă cristalizarea sticlei de anortit;

— curba 4 se caracterizează prin absența formării anortitului și deci a efectului endoterm de la 400°C, precum și apariția soluțiilor solide de tipul α—cuarț cu conținut de magneziu la limita soluției solide MAS_3. Se mai sesizează efecte exoterme la 860—940°C legate de cristalizarea unor compuși cu magneziu.

Probele vitroceramice de laborator, obținute prin cristalizarea dirijată a sticlelor din cenușă cu diverse adaosuri brevetate, au proprietățile din tabelul 11.4.

Tabelul 11.4

Coeficient de dilatare relativă	Densitate g/cm³	Duritate daN/mm²	Rezistența în HCl concentrat la rece g/m² 24 h
52×10^{-7}	2,71	750	8
76×10^{-7}	2,62	1 570	6,5
73×10^{-7}	2,68	1 650	3
88×10^{-7}	2,91	1 700	1,8
56×10^{-7}	2,75	1 600	2,8
61×10^{-7}	2,76	1 580	2,2

Rezultă că proprietățile fizice, mecanice, termice și chimice ale vitroceramicii din cenuși sînt comparabile cu ale materialelor vitroceramice clasice.

Plecînd de la principiul compatibilității dintre proprietăți și domeniul de folosire, produsele vitroceramice pot fi utilizate ca substituenți ai granitului și marmurei la pavaje, placaje, materiale antiacide etc. În general cenușile de termocentrală, deși prezintă o tendință accentuată de a forma structuri vitroase, posedă o capacitate diminuată de cristalizare la răcire.

Pentru eliminarea acestei deficiențe, în scopul obținerii unei mase cristalizate omogene, se preconizează folosirea agenților de nucleație.

În procesul de obținere a vitroceramicii din cenuși, un efect optim asupra cristalizării îl are nucleatorul oxidic TiO_2.

Topitura pe bază de cenușă cu conținut ridicat în Al_2O_3 și diminuat în oxizi alcalini are o vîscozitate mare, creind dificultăți tehnologice.

Pentru a mări fluiditatea, scăderea indicelui de aciditate și a punctului de topire, concomitent cu agenții de nucleație, se mai introduc și oxizii alcalini mono și bivalenți (Na_2O, CaO, MgO etc.).

Din considerente economice în [11.24; 11.27] s-au utilizat adaosuri de dolomită, care prin disociere termică furnizează CaO și MgO.

11.4.3. Principiile tehnologice de obținere a produselor vitroceramce din cenuși

Asimilarea industrială a procedeului de obținere a materialelor vitroceramice din cenuși implică dificultăți tehnologice. Dificultățile sînt legate de realizarea unei benzi continue de topituri fluide cu cristalizare colorată (cristale fine).

Soluționarea acestei probleme a necesitat multiple cercetări pentru elucidarea mecanismului de cristalizare a efectului nucleatorilor și a tratamentului termic.

Cercetările date în [11.21; 11.24] au permis stabilirea proprietăților și a domeniilor de folosire a produselor vitroceramice. Datorită caracteristicilor fizico-chimice deosebite, produsele vitroceramice se utilizează cu precădere ca materiale antiacide de rezistență sau de placare în industria chimică. În funcție de aceste două domenii de utilizare s-au studiat două procese tehnologice.

Ținînd seama de rezultatele pozitive ale cercetătorilor de la noi, precum și de experiența URSS în obținerea și folosirea vitroceramicii sitalite din cenuși, există perspectiva fabricării industriale a vitroceramicii și în România.

Rezultatele cercetărilor din [11.15] pot fi utilizate pentru obținerea vitroceramicii după tehnologia CIF.

11.5. MATERIALE ELECTROTOPITE CRISTALIZATE DIN CENUȘĂ DE LA CTE

O direcție nouă de utilizare a cenușilor o constituie obținerea de produse cristalizate prin topirea în arc electric.

În prezent se aplică topirea la circa 1 700°C în arc electric a unor oxizi speciali pentru obținerea de refractare cristalizate.

Procedeul de electrotopire-turnare-cristalizare a fost încercat și pe cenuși din șisturi bituminoase.

Aceste cenuși se caracterizează printr-un conținut mai mic în oxid de calciu și mai ridicat de oxizi de fier. În timpul arderii, datorită atmosferei neoxidante, are loc reducerea unor oxizi pînă în faza de metale topite care se separă la baza cuptorului electric.

Masele nemetalice topite sînt turnate apoi în casete demontabile din nisip refractar, unde are loc cristalizarea (solidificarea) prin răcire.

Solidificarea este similară cu cea de la turnarea metalelor sau a refractarelor electrotopite. În funcție de viteza de răcire se obține o cristalizare zonală ca și în cazul lingourilor metalice.

Astfel stratul de la suprafață, răcindu-se mai rapid, cristalizează la început, avînd o structură fină cu o orientare cristalografică ordonată. Cristalizarea în interiorul blocului se produce într-un timp mai îndelungat la o temperatură mai ridicată, dînd naștere unor cristale columnare, puternic cristalizate. În condiții speciale cristalele columnare se pot ramifica formînd structuri dendritice.

În procesul electrotopiturii rezultă topituri metalice bogate în oxizi de Fe etc.

Analiza spectrografică a aliajului de fier 10—15% indică şi prezenţa unor elemente Si, Ti, Ca, Mg, Cu, Cr, Mn care pot fi recuperate. Analiza fazală a produselor electrotopite a evidenţiat prezenţa mulitului ca unica fază cristalină. Mulitul se găseşte înglobat în masa vitroasă cu care coexistă în proporţii echivalente.

Prin analizele chimice şi fazale şi prin determinarea unor proprietăţi s-a ajuns la concluzia că zona intermediară a blocului este cea mai importantă.

Se ştie că rezistenţele mecanice ale materialelor polifazice sînt determinate de structura acestora şi reflectate prin dimensiunile şi morfologia cristalelor, raportul dintre fazele cristaline şi vitroase etc.

În cazul materialelor electrotopite, cristalizate din cenuşă, datorită formării unor cristale mari columnare, rezistenţa la încovoiere este de 800—900 daN/ cm².

Şi în acest caz componentul principal al materialelor cristalizate din cenuşi este mulitul, cu rezistenţe mari chimice şi mecanice, totuşi blocurile electrotopite au rezistenţe chimice medii, datorită fazei vitroase care sensibilizează structura.

Corelînd rezultatele analizei fazale cu proprietăţile chimice şi mecanice ale blocurilor de cenuşi din şisturi bituminoase topite şi cristalizate, rezultă că, pentru obţinerea unor proprietăţi adecvate domeniului de utilizare, nu trebuie să conţină cristale columnare de dimensiuni mari. Date fiind avantajele procedeului de topire cu arc electric, care similar cu topirea în CIF [11.27] permite obţinerea atît de produse electrotopite, cît şi de concentrate de oxizi de fier şi alte metale în condiţii economice, procedeele merită a fi studiate pînă la omologare.

BIBLIOGRAFIE

11.1. * * * PFA Utilisation C.E.G.B., Londra, 1972.

11.2. Dinescu, R., Mureşan, M. *Caracteristicile texturale şi fizice ale produselor ceramice de construcţii*, Conf. ICNIT de valorificare a cenuşilor, Deva, 1973.

11.3. Watts, A. *Full-scale experiments on the Addition of Pulverized Fuel Ash in Brickmaking, Transaction of the British Ceramic Society*, Vol. 53, nr. 5, 1954.

11.4. Buttenworth. *Bricks made with Pulverized Fuel Ash, Transaction of the British Ceramic Society*, Vol. 53, nr. 5, 1954.

11.5. G. L. W. H. Corson Inc. British Patent Nr. 653070/1951.

11.6. Jones, G. T., Corie, D. A. *The Production of 100% PFA bricks*, Interim Report, 1960—1961.

11.7. Crimmin, W. ş.a. *Production of 100% PFA bricks CEGB*. North Western Region. Research Report nr. 6/63.

11.8. Parker, W. C. ş.a. British Patent Nr. 823688/1951.

11.9. Crokrell, H. E., Shafer, Jr. *A technical evaluation of the WVU-OCR, Process for Producing Fly-Ash Based Structural Materials*. Report nr. 40. Symposium on the Utilization of Mineral Matter in coal. American Institute of Chemical Engineering, Cleveland, 1969.

11.10. Slonaker, J. *Production of Forty Percent core Area Fly Ash Brick Using Selected Fly Ash*. IV the International Ash Utilization Symposium, St. Louis, 1976.

12

FOLOSIREA CENUŞILOR DE LA CTE CA MATERII PRIME ÎN INDUSTRIA METALURGICĂ

12.1. PREZENTAREA PROBLEMEI

Cenuşile de cărbuni şi şisturi bituminoase de la CTE, prin conţinutul lor în diverşi oxizi metalici, sînt considerate ca noi surse potenţiale de materii prime.

În lucrările I-ei Conferinţe de valorificare a cenuşilor CNST-CNIT (1975) [12.1] s-a pus problema folosirii complexe a cenuşilor de la CTE prin extragerea în prima fază a unor oxizi metalici ($Fe_2O_3 + Fe_3O_4$ şi Al_2O_3) utilizabili în industria metalurgică şi folosirea subproduselor rezultate pentru obţinerea de produse şi prefabricate din beton fără ciment după procedeele [12.2, 12.3, 12.4] de agregate uşoare de tip granulit [12.5] etc.

Cercetările [12.2, 12.3] privind valorificarea complexă a cenuşilor au fost continuate şi în fază pilot [12.6].

Industria materialelor de construcţii, a construcţiilor de drumuri, hidro etc., direcţii în care s-au orientat cu precădere majoritatea cercetărilor de folosire a cenuşilor, permite soluţionarea la nivel mediu fără a aduce un aport de eficienţă tehnico-economică superioară. Aceste utilizări ignoră compoziţia oxidică, mineralogică şi alte proprietăţi ale cenuşilor care pot fi valorificate în produse superioare ca destinaţie, iar subprodusele rezultate să fie dirijate spre folosire în domeniul construcţiilor obişnuite şi speciale.

Un asemenea punct de vedere ţine seama de caracteristicile complexe specifice cenuşilor, valorificîndu-le raţional şi eficient.

Compoziţia cenuşilor diferă de cea a altor deşeuri [12.7] avînd în vedere că în procesul arderii se produc o serie de reacţii de descompunere a substanţelor minerale aşa cum s-a descris în 2§2.

Compoziţia oxidică a cenuşilor furnizează o serie de date şi informaţii asupra componenţilor mineralogici iniţiali ai cărbunilor [12.8].

În afară de componenţi oxidici principali, redaţi în tabelul 12.1, cenuşile aşa cum s-a evidenţiat la Congresul de la Saint Louis [12.9, 12.10], mai conţin şi alte elemente în cantităţi foarte reduse, numite şi elemente de urmă. Dintre acestea un rol important pentru practică îl au: titanul, vanadiul, stronţiul, scandiul, cobaltul, beriliul, staniul, zincul, bismutul, manganul, nichelul, cuprul, cromul, molibdenul, arsenul, borul, toriul şi lantenidele (tabelul 12.2).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 12.1.

Cenuşă rezultată de la:	Procentajul de					
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
Huilă România	50	27	10	4	3	2
Lignit România	45	21	9	12	4	2
Cenuşa cărbuni Valea Jiului	55	27	11	4,7	1,9	
Cenuşa şisturi bituminoase de la Anina	45—55—59	26—29—31	10—10—11	4—0,7—0,8	1,7—0,5—0,6	
Huilă S.U.A.	55	23	8	6	2	1
Lignit S.U.A.	38	17	6	31	9	1
Huilă Franţa	50	28	9	4	3	1
Lignit Franţa	25	15	10	35	2	4
Huilă Ungaria	53	28	10	2	2	1
Lignit Ungaria	58	17	10	6	2	3
Huilă Polonia	26	11	7	38	4	4

Tabelul 12.2

Sursa	Elementele minore însoţitoare ale cenuşilor															
	Ag	Ni	Mo	V_2O_5	Ga	B	Zn	Co	Ge	Zr	Y	Se	In	Sn	Be	Ta
Cenuşa cărbunilor din Valea Jiului	0,0001	0,007	0,0002	0,03	0,03	0,02	0,03	0,005	0,005	0,01	0,005	0,002	0,001	0,0009	0,0006	0,0003

Cenuşa şisturi bituminoase de la Anina	Sb	Ni	Bi	Y	Ba	B	Zn	Co	As	P	Cr
	0,05	0,005	0,005	0,03	0,03	0,02	0,01	0,005	0,005	0,1	0,005

Deşi conţinutul acestor elemente în cenuşi este mai mic decît în minerale clasice, concentraţia unora este mai mare de 10—1000 ori decît cantităţile medii existente în scoarţa pămîntului.

În consecinţă exploatînd avantajul în virtutea căruia aceste materiale nu necesită cheltuieli de exploatare, ci exclusiv de prelucrare, în alternativa unei valorificări complexe energo-chimice a cărbunilor, cenuşile şi zgurile de la CTE pot fi considerate surse potenţiale de metale rare.

În lucrările de specialitate [12.11; 12.12] și brevetele [12.13; 12.14] sînt reliefate preocupări de anvergură în diverse state pentru valorificarea complexă a cenușilor de la CTE.

Preocupări similare există și la noi în țară cu privire la extragerea unor oxizi metalici (alumină, oxizi de fier), concomitent cu utilizarea subproduselor din cenușă rezultate în urma proceselor metalurgice, în domeniul materialelor de construcții, drumuri [12.1; 12.2; 12.15].

În acest context, opinia noastră, exprimată în [12.16], pleacă de la teza valorificării superioare-complexe a cenușilor începînd cu obținerea oxizilor metalelor obișnuite ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$ etc.), a concentratelor de alte metale și utilizarea subproduselor rezultate în industrii mai puțin pretențioase, ca a materialelor de construcții, construcțiilor, hidrotehnică, drumuri etc. Această soluție se consideră deosebit de eficientă la nivelul actual al dezvoltării științei și tehnicii avînd în vedere conjunctura și tendințele economiei mondiale.

Pînă în prezent valorificarea unilaterală a cenușilor a fost determinată de ignorarea utilizării complexe în funcție de specificitatea lor, precum și de prețul relativ scăzut al materialelor de construcții cumulat cu consumul mare de energie pentru producerea lor (v.§10).

Așa cum s-a menționat, utilizarea cenușilor în industria materialelor de construcții, drumuri etc., atît în străinătate cît și la noi în țară, determină valorificarea inferioară a acestora, conducînd la o eficiență economică sub nivelul posibilităților [12.1; 12.17; 12.18; 12.19].

În acest context considerăm că utilizarea cenușilor pentru obținerea unui singur produs nu oferă soluții economice viabile, competitive datorită compoziției nespecifice și a consumului mare, fie de reactivi, fie de energie. Din acest considerent s-au efectuat o multitudine de lucrări pentru determinarea conținutului mediu în substanțe minerale prezente în cărbuni și cenuși, inclusiv conținuturile maxime și minime care pot constitui criterii de elaborare a unor tehnologii și care să fie în concordanță cu teza valorificării complexe și integrate a cenușilor.

În cadrul acestui capitol se vor trata sub aspect teoretic și practic rezultatele mai semnificative privind extragerea de alumină, oxizi de fier, titan și vanadiu din cenuși de la CTE.

12.2. OBȚINEREA DE ALUMINĂ DUPĂ PROCEDEELE BAZICE DIN CENUȘI DE LA CTE

12.2.1. Stadiul actual

Creșterea continuă a consumului de aluminiu și a aliajelor, care au devenit insubstituibile prin proprietățile lor (densitate redusă, rezistențe la solicitări statice și dinamice mari, rezistență la coroziune etc.), într-o serie de domenii de mare importanță tehnică, precum și rezervele insuficiente de

bauxită de calitate corespunzătoare pe plan mondial (circa 16 miliarde de tone estimate a fi epuizate în circa 25 ani), au pus în faţa specialiştilor problema găsirii de noi resurse de materii prime.

Bauxitele cu conţinut ridicat în SiO_2 sînt de calitate inferioară şi vor putea fi utilizate în viitor avînd în vedere cercetările ce se efectuează la noi şi în alte state de a reduce conţinutul de silice în limitele admise de actualele procedee tehnologice.

Rezervele de materii prime nebauxitice naturale de tip aluminosilicatic (nefeline, leucite, disten, caolinuri, argile etc.) precum şi cenuşile de CTE, indiferent de tipul de cărbune (huilă, lignit, şisturi), pretabile la obţinerea de alumină, se pot considera ca inepuizabile.

Această viziune este cu atît mai raţională cu cît energetica mondială pe bază de cărbune va creşte în viitorul apropiat în mod impresionant, atingînd circa 70% din totalul resurselor energetice.

Procedeele de extragere a aluminei din surse nebauxitice comportă dificultăţi atît tehnice, cît şi economice, motiv pentru care numai cîteva ţări au depăşit fazele de cercetări trecînd la producţia industrială. Aceste ţări au fost avantajate şi de calitatea corespunzătoare a materiilor prime nebauxitice precum şi de disponibilităţile de energie electrică.

După datele din literatură [12.20, 12.21] extragerea de alumină din silicaţi de aluminiu a fost soluţionată în URSS la Acinsk unde există unul din cele mai mari combinate din lume (circa 1 milion tone Al_2O_3/an), prelucrînd aluminosilicaţi de tip sienit-nefelinite (27% Al_2O_3, 40% SiO_2 şi 1 % R_2O_3), după procedeul bazic de sinterizare cu calcar şi sodă.

Conţinutul ridicat în alcalii al nefelinelor diminuează cantitatea de sodă necesară în procesul sinterizării. În plus datorită razelor ionice mari ale K şi Na , structurile nefelinelor sînt mult labilizate, favorizînd reacţiile de formare a aluminaţilor alcalini respectivi şi a silicatului bicalcic (C_2S).

Pe baza acestei tehnologii s-au construit uzine mari la Picaliov, Volhov, Antinsk etc. O soluţie aplicată eficient în URSS este de a obţine din aceleaşi materii prime argile de kolatif ciment cib şi aluminiu. După acest principiu funcţionează fabricile de la Uleanovsk şi Reazan.

Avantajul esenţial al materiilor prime nebauxitice din URSS constă în unele particularităţi specifice chimico-mineralogice şi structurale care se reflectă în conţinutul ridicat în Al_2O_3 (25—30%) şi alcalii ($K_2O + Na_2O =$ $= 13—20\%$).

În Polonia, după procedeul bazic al sinterizării cu calcar şi sodă [12.22] s-a pus în funcţiune la Naving o uzină de alumiăănă cu capacitatea de 150000 tone/an, utilizînfd ca materii prime un amestec de cenuşă de la CTE şi argilă.

Pe plan mondial [12.23], cercetările pentru obţinerea de alumină din cenuşi de la CTE au fost orientate în funcţie de principiul care stă la baza lor în patru direcţii şi anume:

— procedeul sinterizării cu calcar şi sodă;

— procedeul hidrochimic prin metoda Bayer, modificată cu adaos de var;

— procedee acide de extracţie cu HCl, HNO_3, H_2SO_4, utilizaţi singuri sau în amestec (HCl + HNO_3 etc.);

— clorurarea selectivă în etape diferenţiate cu separarea de clorură de aluminiu.

Selectate critic, procedeele acide au dat satisfacţie pentru argile, cenuşi cu conţinut ridicat în Al_2O_3 şi SiO_2 arse sub temperatura de mulitizare((≤1 000°C).

În cazul în care temperaturile de ardere depăşesc această limită, se produc reorganizări structurale ale mineralelor argiloase (caolinit, montmorillonit) cu transformare în mulit sau alţi componenţi insolubili.

Pe baza consultării literaturii de specialitate [12.24; 12.25], cu excepţia procedeelor bazice de sinterizare cu calcar şi sodă, restul procedeelor nu au depăşit faza pilot sau semiindustrială. O situaţie a staţiilor pilot şi semiindustriale se prezintă în tabelul 12.3.

Tabelul 12.3.

Ţara	Oraşul	Tipul procedeului	Fata şi materia primă	Producţia
U.R.S.S.	—	leşieri cu CaO şi Na_2O în autoclave — procedeul Sajin —	semiindustrială — minerale de aluminosilicaţi —	50 000 t/an
S.U.A.	Lerramic (Wyoming)	sinterizare cu calcar şi sodă	semiinudstrială — silicaţi de Al şi Ca (anortozit)	20 000 t/an
R.P. Polonă	Grossowice	sinterizare cu calcar (procedeul Grezmek)	pilot — aluminosilicaţi	8 000 t/an
Franţa	Marsilia	procedeul H·plus (HCl+ +H_2SO_4)	semiindustrială — argilă	20 000 t/an
S.U.A.	Bulder City	procedul cu HNO_3 (procedeul Navallon)	pilot — argilă	0,5 t/zi
Austria	—	procedeul cu H_2SO_4 (procedeul Scott)	pilot — argilă	1 t/zi
S.U.A.	New Orleans	procedeul HNO_3 (Toth)	pilot — argilă şi cenuşă	1,5 t/zi

Procedee nazice pentru obţinerea de alumină din cenuşi de la CTE

În cadrul acestor procedee s-au preconizat trei variante
— procedeul sinterizpării cu calcar şi sodă;
— procedeul sinterizării cu calcar;
— tehnologia leşierii în autoclave cu soluţii bazice foarte concentrate.

În stadiul actual procedeul sinterizării cu calcar şi sodiu este cel mai cercetat, rezultatele obţinute fiind transpuse la scară semiindustrială, atît la noi în ţară cît şi în străinărtate (v. tabelul 12.3).

12.2.2. Obţinerea de alumină după procedeul sinterizării cu calcar şi sodă

Pentru extragerea aluminei din cenuşi de la CTE sau din materii prime aluminosilicatice, provenite în urma arderii la 1 000°C, este necesară tratarea acestora cu substanţe chimice care să posede afinităţi diferenţiate faţă de Al_2O_3 şi SiO_2.

În acest context au fost studiate afinităţile Na_2O şi CaO faţă de Al_2O_3 şi SiO_2. Cei doi oxizi rezultă din disocierea termică a Na_2CO_3, şi la CO_2 la arderea amestecului de materii prime în procesul sinterizării.

Pentru a calcula raportul între reactanţi (cenuşă-calcar-sodă) se pleacă de la compoziţiile oxidice ale cenuşilor de CTE în funcţie de natura cărbunilor (huilă, lignit, şisturi bituminoase (v. 2§2).

Se impune limitarea următoarelor raporturi:

$$\frac{CaO}{SiO_2} = 1{,}98...2{,}00 \qquad (12.1)$$

$$\frac{Na_2O}{Al_2O_3Fe_2O_3} = 0{,}9...1{,}50 \qquad (12.2)$$

Respectarea acestor raporturi este impusă de descompunerea aluminosilicaţilor la temperatura de sinterizare cu formare de aluminat de sodiu solubil ($Na_2O_2 \cdot Al_2O_3$) şi silicat bicalcic (β—C_2S) cu solubilitate foarte redusă şi care se separă prin filtrare.

După încercările din fazele de laborator şi semiindustrială, pot interveni următoarele alternative defavorabile:

— *cantitatea de CaO este prea mare*; în acest caz se produce diminuarea temperaturii de apariţie a topiturii parţiale a sinterului, ceea ce duce la scăderea considerabilă a randamentului de extracţie a aluminei din cauza $Cya(OH)_2$, implicit la lipsirea topiturii de căptuşeala cuptorului

— *cantitatea de CaO este prea mică*, dat fiind prezenţa în cantitate ridicată în SiO_2 se ajunge la formarea silicaţilor dubli de calciu şi sodiu care măresc gelifierea, diminuînd posibilitatea separării şi extragerii aluminei.

— *raportul* $\frac{Na_2O}{Al_2O_3 - Fe_2O_3}$ *ridicat*, are efecte diferite în funcţie de valori: $\frac{CaO}{SiO_2} < 2$, sau $\frac{CaO}{SiO_2} > 2$. Un randament eficient de obţine exclusiv pentru $\frac{CaO}{SiO_2} < 2$.

Un raport optim $\frac{Na_2O}{Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3}$ este de 0,85 pentru faza de laborator şi 0,95 pentru fazele pilot şi semiindustrială.

Pe baza calculelor amestecurilor de cenuşă, calcar şi sodă independent de compoziţia oxidică a acestora (tabelul 12.4) s-a ajuns la cantităţile din tabelul 12.5.

Tabelul 12.4

	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MgO	PC
Cenuşă defenzată	28,50	55,00	5,00	1,80	0,40	1,70	1,60	0,50	5,50
Calcar	0,45	1,67	—	54,32	—	—	—	0,60	42,96
Soda					58,0				42,00

Tabelul 12.5

Material	g	%
Cenuşă deferizată	100	30,5
Calcar	200	61,0
Sodă calcinată	28	8,5
TOTAL	328	100,0

12.2.2.1. **Tehnologie de obţinere a aluminei din cenuşi.** Fazele procesului tehnologic sînt redate în schema din fig. 12.1.

Tratarea succintă a acestor faze prezintă interes practic dată fiind noutatea şi importanţa problemei.

Prepararea pulpei de cenuşă brută se efectuează într-un recipient prin introducerea de apă pînă la obţinerea unei mase plastice-fluide. Întrucît procedeul nu admite decît un conţinut limită de oxizi de fier se trece la:

Deferizarea pulpei prin reţinerea magnetică a $Fe_3O_4 + Fe_2O_3$, în două faze succesive care utilizează cîmpuri diferite, prima de circa 1 000 oerstezi şi a doua 4 000 oerstezi. Prin separarea magnetică conţinutul de oxizi de fier se reduce de la de la 8—11% la 5% (limita superioară admisă);

Omogenizarea cenuşii deferizate cu sodă şi calcar este importantă pentru succesul sinterizării şi leşierii, precum şi pentru asigurarea valorilor stabilite prin raporturile molare date în relaţiile (12.1, 12.2), precum şi a unei bune omogenizări amestecului;

Peletizarea şi uscarea: în prealabil peletizerii, pulpa cu 40% apa se usucă pînă la circa 15% umiditate în vederea aderării pe palete prin mărirea vîscozităţii. Peletizarea se face la 60°C într-o instalaţie tip taler pentru a evita cristalizarea sodei. La 60°C umiditatea poate scădea pînă la 0,5—1%. Condiţia umidităţii trebuie respectată pentru a elimina generarea de praf de pe pelete în procesul de sinterizare şi perturbarea lui

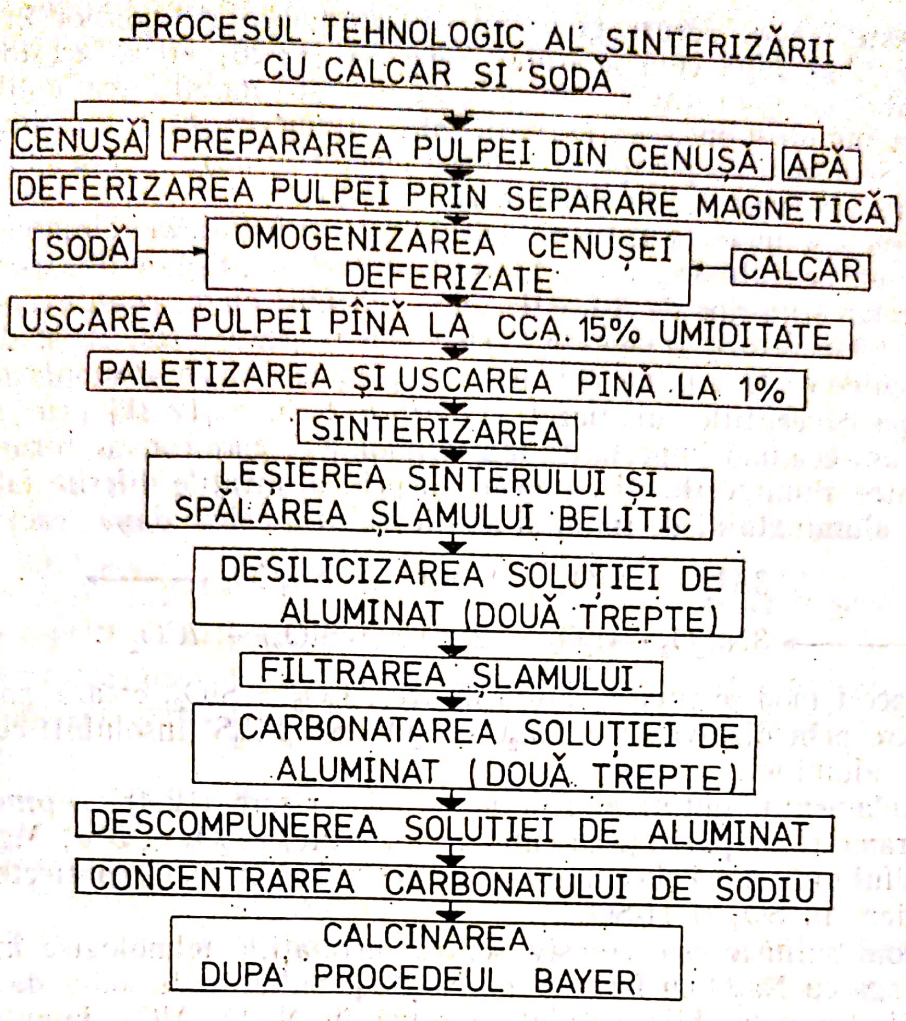


Fig. 12.1

Sinterizarea este faza cheie a procesului şi se face în cuptoare prin încălzirea amestecului uscat (max. 1% umiditate) pînă la temperaturi ce variază între 1250 şi 1350°C.

În prima fază a încălzirii la temperaturi mai coborîte decît cea de ardere se declanşează reacţiile în faza solidă a căror viteză v este dată de realaţia:

$$v = \frac{dx}{dt} = D \cdot eRT \qquad (12.3)$$

în care: D este factor de difuziune;
e — energia de reacţie;
R — constanţa gazelor;
T — temperatura.

Reacţiile în faza solidă, aşa cum se cunoaşte din termodinamica chimică, sînt exoterme şi evoluează spre un conţinut minim de energie internă.

Aceste reacţii decurg greu din cauza imobilităţii ionilor în sistemele cristaline. Aşa după cum a arătat Solacolu [12.26] viteza acestora creşte considerabil cu temperatura, întrucît se măreşte mobilitatea ionilor concomitent cu amplitudinea de oscilaţie pînă ajung în stadiul „schimbului de poziţii". Schimbul de poziţie facilitează ciocnirile între ioni şi implicit vitezele de reacţie urmate de modificări structurale.

Difractogramele la temperaturi ridicate evidenţiază schimbări structurale în reţele cristaline specifice topiturilor parţiale, deduse din transformarea şi interpretarea liniilor de difracţie după schemă: clare, confuze, absente. Cu creşterea temperaturii se creează în sistemele respective condiţiile de apariţie a fazei lichide ce determină aglomerarea particulelor în graunule de 3-6 mm.

După concepţiile lui Mazel [12.20] şi Lainer [12.21] prin sinterizare se realizează cea mai importantă fază tehnologică care constă în ruperea legăturilor între aluminosilicaţi cu formarea prin afinităţile diferite faţă de Na_{20} şi CaO a aluminatului de sodiu şi a silicatului dicalcic după reacţia:

$$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4CaCO_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 3Na_2O_2 \cdot Al_2O_3 + 2(\beta 2CaO \cdot SiO_2) + 7CO_2 \uparrow \qquad (12.4)$$

În acest mod se rupe legătura dintre Al_2O_3 şi SiO_2, crează posibilitatea de separare prin dizolvarea a $Na_2O \cdot Al_2O_3$ de β-C_2S (insolubil) cu şanse de obţinerea aluminei.

Randamentul optim al reacţiei de sinterizare (12.4) depinde de mai mulţi parametri (impurităţi cu eutectice scăzute) $Fe_2O_3 \leqslant 5\%$; $MgO \leqslant 5\%$; SO_4 şi sulful din cenuşi şi combustibil să fie redus întrucît dă efecte negative prin oxidare în SO_2 şi H_2SO_4.

Acidul sulfuric este corosiv pentru instalaţiile tehnologice în timp ce SO_2 se leagă cu Na_2O cu formare de Na_2SO_4. Sulfatul de sodiu dă eutectice scăzute fiind uşor fuzibil; în plus se solvă în $Na_2O \cdot AlO_3$, imputrificîndu-l şi mărind concentraţia în sodă.

În ipoteza că nu se respectă limitele menţionate pentru $MgO \leqslant 1\%$ scade considerabil punctul de înmuiere a amestecului cu circa 20%, determinînd reducerea sub limita rentabilă a domeniului de formare a sinterului.

Domeniul de formare a sinterului se defineşte prin cecuaţia

$$D_s = t_i - t_m \qquad (12.5)$$

($t_i - t_m$ = temperaturile de înmuiere şi de cristalizare a sinterului).

Diminuarea sub o anumită limită a domeniului de formare a sinterului generează topituri importnante care prin aderenţa la pereţii cuptorului scad considerabil randamentul de sinterizare.

După cercetările făcute IMNR [12.27] s-a dedus că un sinter de calitate superioară, caracterizat prin cele mai ridicate randamente la extracţie, în cazul uşilizării cenuşii, se obţine la temperatura de 1 278°C şi un conţinut de $Fe_2O_3 < 5\%$.

Acest sinter este poros, friabil, de culoare maroniu-verzuie rezultată prin suprapunerea culorilor componenţilor principali ($Na_2O\ Al_2O_3$ alb, C_2S maroniu, $Na_2O\ Fe_2O_3$ verzui).

Din punctul de vedere al cineticii chimice, se poate considera sinterizarea ca un proces de difuziune intercristalină care generează reacţii în faza solidă şi în topitură.

Viteza de reacţie (relaţia 12.3) în faza solidă este guvernată de migrarea ionilor prin „schimbarea de poziţie" urmată de ciocnirile reactive. Temperaturile de apariţie a topiturilor sînt dictate de eutecticele sistemelor în care se înscrie amestecul cenuşă-calcar-sodă şi care asigură ca majoritatea componenţilor mineralogici formaţi să treacă în soluţie.

În acest context temperatura de sinterizare se stabileşte în funcţie de respectarea a doi parametrii a) creşterea energiei reţelelor cristaline la nivelul energiei de activare pentru a se produce reacţiile chimice în faza solidă şi b) eutecticile sistemelor care asigură un „optimum" de topitură parţială. Topitura parţială, în realitate în cantitatea redusă, la răcire se solidifică (cristalizarea-vitrificre) şi leagă particule şi granule fine într-un tot unitar de granulaţie mai mare. Topitura fiind însă în cantitate insuficinetă determină obţinerea unui produs poros cu densitatea scăzută şi suprafaţa specifică ridicată. Semifabricatul obţinut în acest mod se numeşte sinter şi se diferenţiază de clincher prin porozitatea totală mult superioară.

Deferizarea, operaţie obligatorie se efectuează în prealabil solubilizărrii pentru reducerea oxizilor de fier care au un rol important regativ în procesul tehnologic.

Acţiunea dăunătoare a oxizilor de fier constă în formarea feriţilor de sodiu $Na_2O \cdot Fe_2O_3$ şi care acţionează cu:

— C_2S formînd eutectice de temperaturi joase (1 200°C cu compoziţia 63%-$Na_2O \cdot Fe_2O_3$ şi 37% β-C_2S;

— SiO_2 reacţionează formînd compusul $5Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 8SiO_2$ al cărui punct de topire este foarte scăzut (830°C), reducînd sub limita maximă condiţiile de apariţie a sinterului.

În alternativa unui conţinut de Fe_2O_3 mai mare decît 5% se formează cantităţi sporite din componenţii menţionaţi în stare topită care la răcire se solidifică în porii produsului formînd clinchere.

Aceste efecte sînt accentuate de prezenţa unei cantităţi sporite de sodă, favorizînd şi hidratarea β-C_2S sub forma de CSHn-gel tobermoritic — care îngreuiază separarea prin filtrarea a β-C_2S de $Na_2O \cdot Al_2O_3$, obţinut în faza de ieşire.

După concepţia noastră [12.28] cinetica reacţiilor în faza solidă şi de sinterizare este mult favorizată de labilizarea printr-un tratament original a legăturilor chimice din reţelele cristaline ale componenţilor aluminosilicatice (mulit etc.). Procedeul preconizat de noi [12.26] elimină şi metodele cercetate pînă în prezent.

Conform procedeelor clasice în cursul interacţiunii dintre Na_2CO_3, $CaCO_3$ şi cenuşă, pe măsură ce se formează compuşi mineralogici în faza solidă la temperaturi înalte, viteza reacţiei descreşte considerabil datorită creşterii cantitative a produşilor de reacţie sub formă de pelicule din ce în ce mai grosiere în jurul reactanţilor şi care prin capacitatea redusă de difuzie împiedică contactul între reactanţi.

Prin procedeul preconizat de noi acest dezavantaj este eliminat, întrucît compuşii de reacţie se rup de reactanţi şi difuzează omogen în întreg sistemul, iar particulele reactante fiind foarte mobile, datorită modificării cineticii chimice, devin active şi se ciocnesc continuu, favorizînd deplasarea considerabilă a echilibrului reacţiilor spre formarea produşilor de reacţie. În acest context apariţia $NaO \cdot Al_2O_3$ şi β-C_2S se face la temperaturi mai scăzute, obţinînd un sinter de calitate, cu randamente de extracţie net superioare. De altfel metoda preconizată de noi de prelucrare prealabilă a cenuşii se pretează atît la procedee bazice, cît mai ales la procedeele acide, care aşa cum se menţionează în 12.§2.12.3 nu au depăşit faza de laborator şi pilot din cauza dificultăţilor tehnologice deosebite.

În procedeele bazice un rol esenţial asupra randamentelor de sintetizare şi extragere îl au:

— dimensiunea redusă a particulelor de reactanţi;
— gradul de omogenizare al materiilor prime;
— structura şi textura compuşilor mineralogici formaţi;
— îndepărtarea periodică a topiturilor depuse pe pereţii cuptorului de sintetizare.

Pentru a elucida reacţiile care se desfăşoară în procesul de obţinere a sinterului s-au efectuat studii termodiferenţiale şi termograviometrice (fig. 12.2, fig. 12.3).

Se pot stabili următoarele:

a) pe baza interpretării derivatografice;

— la 130°C se pierde apa fizică;

— la 500°C se produce reacţia de metacaolinizare

$$2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O \rightarrow 2SiO_2 \cdot Al_2O_3 + 2H_2O \qquad (12.6)$$

— la circa 700°C apare un efect determinat de reacţia

$$Na_2CO_3 + Al_2O_3 \rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 + CO_2 \uparrow \qquad (12.7)$$

— la 730°C metacaolinul reacţionează cu $CaCO_3$ după reacţia

$$2SiO_2 \cdot Al_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3\, 2SiO_2 + CO_2 \uparrow \qquad (12.8)$$

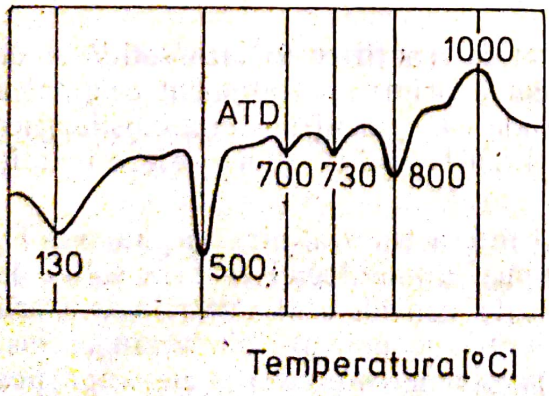


Fig. 12.2

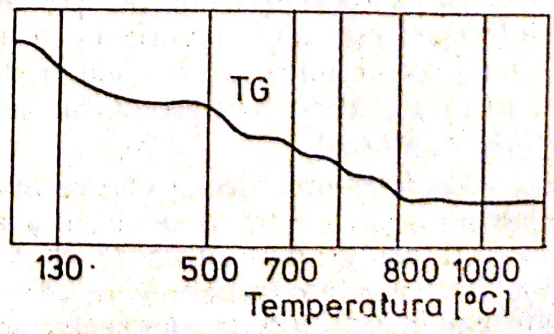


Fig. 12.3

La 1 250°C, datorită fazei lichide, aglomerarea particulelor se accelerează, se formează granule cu separare rapidă a β-C_2S din soluţiile solide formate anterior. Prin aglomerare volumul amestecului în timp de 30 minute scade la 1/2 din volumul iniţial. Scăderea volumului într-o proporţie atît de mare este rezultatul aglomerării şi depunerii fazei lichide în porii materialului ars.

Pentru a mări randamentul de extragere a aluminei în procesul de ardere este necesar să se evite formarea componenţilor mineralogici ternari insolubili prin aşa-zisele „reacţii parazite". În general componenţii ternari apar sub formă de soluţii solide de tipul:

$$C_3S + C_3A;\ N_2A_nF_x;\ C_4AF + C_2F;\ C_2AS;\ CAS_2;\ N_2AS_2 \text{ ş.a.}$$

Aluminatul tricalcic poate apărea în amestecuri la care $\frac{CaO}{Al_2O_3} > 1{,}8$ concomitent cu $C_{12}A_7$ şi care reduc mult randamentul operaţiei de leşiere formînd soluţiile solide cunoscute cu C_2S şi C_2F.

După cum se remarcă în [12.20, 12.21] pe suprafaţa peletelor se poate descompune $Na_2O \cdot Al_2O_3$, iar produşii de reacţie interacţionează cu unii componenţi după reacţiile:

$$yAl_2O_3 + xCaO \rightarrow xCaO \cdot yAl_2O_3 \qquad (12.14)$$

$$Al_2O_3 + \beta\text{-}2C_2O \cdot SiO_2 \rightarrow 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \qquad (12.15)$$

$$CaO + \beta\text{-}CaO \cdot SiO_2 \rightarrow 3CaO \cdot SiO_2 \qquad (12.16)$$

Se observă că silicatul tricalic se poate forma suficient de uşor la sinterizare, fiind un component nedorit, întrucît cu C_3A dă soluţii solide de alit (C_3S + 6,5% C_3A).

Întrucît cantităţile de alit şi gehlenit cresc cu timpul de sinterizare, în practică se reduce acest proces la maximum 40 minute.

C_3A şi CaO la leşiere se hidratează în prezenţa apei cu mărire de volum, îngreuind spălarea şi filtrarea.

La sinterele cu caracter puternic alcalin, caracterizate prin indicele molar $\frac{Na_2O}{Al_2O_2} > 1{,}2$ se produc unele „reacţii parazite" care determină formarea compuşilor:

— $N_2C_nS_p$ din β-C_2S cu eliberare de CaO;

— $3CaO \cdot SiO_2 \cdot Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, β-$2CaO \cdot SiO_2$, CaO (12.17)

Aceste reacţii scad, randamentul de extracţie a Al_2O_3 din cenuşă, fapt de care trebuie ţinut seama în practică.

Pentru a evita depunerea de lipituri pe cuptorul de sinterizare se impune respectarea următoarelor condiţii:

— $Fe_2O_3 \leqslant 5\%$;

— $MgO > 1\%$;

— sulful din combustibil $< 1\%$;

— raportul molar $\frac{SiO_2}{CaO} = 1,2...2,0$;

— dozare și omogenizare corespunzătoare a materiilor prime.

Înainte de a trece la faza de leșiere și spălare a șlanului belitic este necesar ca sinterul granular să fie adus la o finețe de măcinare între 50 μm și 100μm. Fracțiile mai mici de 50μm trebuie reduse întrucît îngreuiază separarea prin filtrare a $Na_2O \cdot Al_2O_3$ de șlamul belitic (β sau γ-C_2S).

Compoziția chimică a sinterului este dată în tabela 12.6.

Tabeul 12.6

Componenți oxifdici %					
CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O
45—47	12—13	3—5	2—4	5—8	0,5—1

Leșierea sinterului și spălarea șlamului belitic. Prin această fază se realizează separarea compusului aluminos $Na_2O \cdot Al_2O_3$ de șlamul belitic (β-C_2S și alți componenți). Separarea exploatează solubilitatea $Na_2O \cdot Al_2O_3$ în soluție caustică față de care β-C_2S este insolubil, iar $Na_2O \cdot Fe_2O_3$ hidrolizează.

Soluția de leșiere trebuie să conțină un exces de 50% Na_2CO_3 din u mătoarele considerente:

— pentru a mări randamentul de solubilizare a $Na_2O \cdot Al_2O_3$ și în special al $C_{12}A_7$ și CA prezenți în cantități reduse;

— pentru a evita legarea Al_2O_3 sub forma de C_4AH_{13} component care blochează alumina fără șanse de solubilizare prin leșiere

— pentru a conserva produșii rezultați la hidroliza C_2S, $Ca(OH)_2$ și C_xSH_n (prezența $Ca(OH)_2$ liber determină legarea aluminei în compusul insolubil C_4AH_{13});

— la cenușile calcice se pot forma și compușii C_3S și C_3A care prin hidroliză și hidratare generează C_xSN_n, $Ca(OH)_2$ și C_3AH_6. Hidroxidul de calciu eliberat dă compusul C_4AH_{13} care blochează ca și C_3AH_6 alumina în compuși insolubili.

Bazicitatea foarte ridicată a soluției se impune ca o condiție necesară pentru a frîna reacțiile parazite. În cazul în care leșierea durează un timp îndelungat are loc procesul de levigarea gelurilor tobermoritice cu trecerea în soluție a $Ca(OH)_2$ și SiO_2aq după reacția:

$$C_2S + aq \rightarrow C_xS_yH_n + (2 - x)\,Ca(OH)_2 + (1 - y)\,SiO_2aq \qquad (12.18)$$

în urma căreia se formează compusul ternar silico-aluminatul de sodiu sau carnegeitul:

— la 850°C în sistemul cenuşă—calcar—sodă (12.8) reacţia decurge cu viteze mari, formîndu-se alături de $Na_2O\ Al_2O_3\ 2SiO_2$, $Ha_2O\ Al_2O_3$ şi β-C_2S prin interreacţia:

$$2CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow \beta\text{—}2CaO \cdot SiO_2 + CO_2 \uparrow \qquad (12.9)$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \qquad (12.10)$$

CaO disponibil reacţionează cu Fe_2O_3, formînd ferit bicalcic;

$$2CaO + Fe_2O_3 \rightarrow 2CaO \cdot Fe_2O_3 \qquad (12.11)$$

$$2CaCO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 2CaO \cdot Fe_2O_3 + 2CO_2 \qquad (12.12$$

Amestecul de materii prime atît sub raport gravimetric cît şi volumetric se diminuează considerabil aşa cum se observă şi pe curba TG. Aceste scăderi de masă şi de volum sînt determinate de decarbonatarea Na_2CO_3 şi $CaCO_3$, precum şi de fenomenele de contracţie la uscare şi ardere;

— la temperatura de 95° —1 030°C reacţiile continuă cu viteze accelerate cu formarea celor doi compuşi de bază $Na_2O \cdot Al_2O_3$ şi β-C_2S.

Procesele sînt exoterme în acest stadiu întrucît decarbonatările s-au epu-) izat. Din $Na_2O \cdot Al_2O_3$ şi $Na_2O \cdot Fe_2O_3$ se formează soluţii solide din seria $Na_2 \cdot Om Al_2O_3 . nFe_2O_3$ care blochează alumina în aceşti compuş. micşorînd randamentul de extracţie.

Totodată $Ha_2O \cdot mAl_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ poate interacţiona cu $2CaO \cdot SiO_2$ şi cu $12CaO \cdot Na_2O.Fe_2O_3$, dînd complecşi care au eutecticul la 1 100°C fiind de compoziţie 63% $Na_2O \cdot Fe_2O_3$ şi 3% β-$2CaO \cdot SiO_2$.

Întrucît contracţiile se epuizează la această temperatură amestecul începe să se dilate crescînd de la 5% la 1 030'C la 12% la 1 100'C.

În acest interval de temperatură are loc şi reacţia de formare a $7Al_2O_3$ (heptaaluminatul duodecacalcic, după unii $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, component principal în varurile hidraulice şi cimenturile aluminoase).

— la 1 150°C fenomenele chimice se intensifică, ionii devin foarte mobili avînd o energie cinetică mare care rupe legăturile chimice, determinînd apariţia fazei lichide corespunzătoare celui mai important eutectic pentru sinterizare (1 100°C).

Concomitent cu apariţia fazei de topitură, particula se aglomerează formînd granule, β-C_2S se mineralizează prin aderenţa pe suprafaţa lui a fazei lichide şi a unor soluţii solide.

La aceste temperaturi se mai formează:

— forsteritul M_2S, din $2\ MgO + SiO_2 \rightarrow 2MgO \cdot SiO_2$ (12.13)

— biowmileritul C_4AF. Prin reacţia dintre $C_{12}A_7$ şi C_2F;

— gehlenitul (C_2AS) din $C_{12}A_7$ cu $2C_2S$.

Prezenţa $Ca(OH)_2$ favorizează apariţia compusului C_4AH_{13}, iar gelul de SiO_2aq cu $Ca(OH)_2$ dă reacţiile:

$$(2-x)\,SiO_2 + 3Ca(OH)_2 + (4+y)\,NaAlO_2 + aq \rightarrow 2CaO\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2\,(6-2x)\,H_2O + Na_2O\cdot 2SiO_2\cdot yNaAlO_2 + 2NaOH + aq \qquad (12.19)$$

unde:

$$m = 2;\ x = 0{,}1\ldots1$$

Din acest considerent durata maximă de leşiere a fost stabilită la 3 — —40 min, care corelată şi cu alţi parametri pot evita reacţiile parazite, asigurînd o extracţie maximă a Al_2O_3 din cenuşă.

În procesul de filtrare pot apărea dificultăţi legate de fenomene de gelare care se caracterizează prin mărirea vîscozităţii pulpei peste valoarea admisă de 1,5 cP $\left[\frac{N\cdot s}{m_2}\right]$. După cercetările sovietice fenomenul de gelare este cauzat de :

— temperatura ridicată de leşiere;
— durata mare de interferenţă între şlam şi soluţia de leşiere;
— măcinarea prea fină a sinterului (dimensiuni sub 50 μm);
— exces de geluri tobermoritice.

De fapt în şlamurile gelate au fost indentificaţi tobermoriţi, gibbsit şi C_4AH_{13}.

S-au încercat mai multe metode de evitare a fenomenului de gelare: adaos de melasă, optimizarea cantităţii de fracţiuni fine, separarea prin filtrare a C_2S din soluţia de aluminat.

Filtrarea şi spălarea şlamului belitic se efectuează în contracurent, într-o instalaţie prevăzută cu cinci trepte succesive. După spălare şlamul belitic are compoziţia din tabelul 12.7.

Tabelul 12.7

Compoziţia oxidică a slamului belitic

CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	HgO	Na_2O	K_2O	TiO_2
41,0	48,0	5,0	3,0	1,2	0,3	0,3	0,8

Şlamurile belitice rezultate în procesul de obţinere a aluminei din cenuşă, după cercetările efectuate la ICPILA, pot fi utilizate la fabricarea cimentului portland. Cercetările noastre întreprinse concomitent cu cele de la ICPILA au demonstrat că este mai eficient sub raportul energiei înglobate şi a costurilor să se utilizeze şlamurile belitice liant direct la obţinerea de produse şi prefabricate din beton fără ciment după procedeele brevetate de noi [12.2; 12.3; 12.29; 12.30].

Prin extragerea de alumină după procedeul bazic optimizat propus în [12.28], concomitent cu obţinerea de produse şi prefabricate din beton din şlamurile belitice rezultate ca subproduse, fără ciment, se creează premiza valorificării eficiente sub raport energetic şi costuri a cenuşilor, atît prin arderea cărbunilor, cît şi a şisturilor bituminoase.

Ţinînd seama de conţinutul în TiO_2 (circa 0,8%) în şlamurile belitice (tabelul 12.7) faţă de 0,1 —0,2% în cenuşi nu este lipsită de importanţă problema studierii obţinerii de titan sau ferotitan din acest subprodus, de către CMN Deva şi Baia Mare în colaborare cu alte institute de profil, iar subprodusul silicios rezultat poate fi dirijat înspre construcţii şi materiale de construcţii, aplicîndu-se tehnologiile [12.2; 12.30].

Desilicizarea soluţiei de aluminat este o operaţie importantă întrucît la obţinerea Al din Al_2O_3 nu se admit decît urme de SiO_2.

Soluţia provenită de la leşiere se caracterizează printr-un modul de silice: $M_{si} = \frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3}$.

Pentru a fi cît mai eficace desilicizarea se face în două etape şi anume:

— în prima etapă se are în vedere faptul că la soluţiile suprasaturate în silice, SiO_2 precipită lent în timp sub formă de N_2AS_2 (natrolit) şi un complex multibazic de natrolit pînă la stabilirea unui echilibru termodinamic. Pentru a amorsa şi a mări viteza de desilicizare se introduce natrolit.

Gradul de desilicizare în această etapă depinde de temperatură, durată, concentraţie în sodă, iar procedeul se aplică la temperatura de 100°C timp de 3 ore. După desilicizare în etapa I $M_{si} \leqslant 0,25$

— în etapa a doua, desilicizarea se face prin tratare cu var supraars (la peste 1 250°C). Se pleacă de la ideea că în soluţia de aluminat, silicea există ca acid silicic $SiO_2(OH)_2^{2-}$ şi un complex aluminosilicic $SiAl_2O_{2(n+1)}OH_m^{(n+m)}$, $(n + 1...N)$. Acest complex se formează prin interacţiunea dintre anionul silicic $SiO_2(OH)_2^{2-}$ cu $Ha_2O \cdot Al_2O_3$ după reacţia:

$$SiO_2(OH)_2^{2-} + nAlO_2^- \rightleftarrows SiAl_2O_{2(n+1)}OH_m^{(m+n)} + (2-m)OH^- \quad (12.20)$$

În prezenţa varului se formează concomitent şi C_3AH_6 conform reacţiei:

$$3Ca^{2+} + 2AlO_2^- 4OH^{2-} + 4H_2O^- \rightleftarrows 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 6H_2O \quad (12.21)$$

Ionul silicic $SiO_2(OH)^2$ interacţioneyză cu $C_3AH_2^{2-}$ formînd hidrogranaţi de tipul:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + xSiO_2(OH)_2 \rightleftarrows 2CaO \cdot Al_2O_3 xSiO_2 \cdot (6-2x)H_2O + 2xOH^- + 2xH_2O \quad (12.22)$$

Apariţia hidrogranaţilor în sistem determină diminuarea concentraţiei anionului silicic $SiO_2(OH)_2^{2-}$ cu deplasarea echilibrului reacţiei [12.20] înspre stînga, urmată de descompunerea anionului aluminosilicic. Prin aceste reacţii concentraţia SiO_2 scade sub limita admisă pentru următoarele faze tehnologice, iar legarea Al_2O_3 în aceşti complecşi determină reducerea randamentului de extracţie.

Varul prezintă o activitate diminuată în soluția de aluminați, în prezența Na_2CO_3, pe considerentul precipitării $CaCO_3$ inactiv pe circumferința particulelor de CaO. Evitarea acestui inconvenient se face prin folosirea varului supraars, care prezentînd modificări structurale (raza ionică mică, compactitate ridicată) față de varul normal, este mai inactiv, fapt ce reduce considerabil viteza interacțiunii dintre CaO și Na_2CO_3.

În acest context se accelerează reacția [12.22] cu efecte maxime de desilicizare. Pentru a avea o imagine asupra efectelor desilicizării, în tabelul 12.8 se prezintă compozițiile soluției de aluminat rezultat la leșiere și după cele două etape de desilicizare, de unde se observă că SiO_2 a scăzut de la 1,1 g/l la 0,2 g/l, respectiv 0,003 g/l, după etapa I și a II-a de tratare. Este de precizat că între obținerea unei A_2O_3 superioare și gradul de desilicizare există o dependență lineară.

Tabelul 12.8

Tipul soluției	Compoziția oxidică g/l			
	Al_2O_3	Na_2O	R_2O	SiO_2
$Na_2O \cdot Al_2O_3$ leșiere	64,0	65,0	14,0	1,1
după etapa I	63,4	65,0	14,4	0,2
după etapa a IIa	56,0	66,0	11,6	0,003

Filtrarea pentru separarea soluției de aluminat din șlamul alb. În șlamul alb se mai găsește $Na_2O \cdot Al_2O_3$ care se valorifică prin spălare și filtrare în sisteme speciale (filtre bandă etc.). Soluția de $Na_2O \cdot Al_2O_3$ desilicizată se tratează cu carbonați pentru a se descompune în $Al(OH)_3$ și Na_2CO_3 (similar procedeului Bayer) după reacția:

$$NaAlO_2 + CO_2 + 2H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + NaHCO_3 \qquad (12.23)$$

Procesul de carbonatare decurge în etape:

— prima etapă se consideră terminată cînd Al_2O_3 scade sub 5 g/l și predomină $Al(OH)_3$;

— în etapa a doua să asigure o reducere a Al_2O_3 sub 0,1 g/l.

Descompunerea soluției de aluminat se face analog procedeului Bayer, prin utilizare ca amorsă a unei fracțiuni din $Al(OH)_3$ produs la carbonatarea din etapa I.

Soluția obținută după separarea $Al(OH)_3$ este folosită pentru solubilitizarea sinterului prin corectarea soluției de leșiere.

Concentrarea carbonatului de sodiu — soluția diluată de Na_2CO_3 cu 80 g/l Na_2O se evaporă pînă ce se obține o concentrație de 150 g/l Na_2O iar *calcinarea* este similară ca în procedeul Bayer.

12.2.3. Obţinerea aluminei după procedeul sinterizării cu var

Acest procedeu a fost studiat în SUA [12.23] şi se bazează pe o afinitate mai ridicată a CaO_2 faţă de Al_2O_3 în raport cu SiO_2, ambii prezenţi sub formă de aluminosilicaţi în cenuşă.

Procedeul se aplică şi la bauxitele foarte silicoase [12.23].

Pe baza cercetărilor [12.31; 12.32; 12.34; 12.35], s-a ajuns la concluzia că pentru a se obţine alumina dintr-un compus aluminosilicatic trebuie respectate raporturile:

$$\frac{CaO}{SiO_2} = 2 \text{ şi } \frac{CaO}{Al_2O_3} = \frac{5}{3}$$

În cazul utilizării unei cantităţi mai reduse de var, scade considerabil randamentul de obţinere a aluminei.

Pentru aplicarea acestui procedeu, ca de altfel şi în cazul procedeului precedent, cenuşa trebuie în prealabil tratată pentru eliminarea conţinutului în oxizi de fier. Compoziţia chimică a cenuşilor din SUA pentru care s-au efectuat încercări de obţinerea aluminei după procedeul sintetizării cu var este dată în tabelul 12.9 atît în stare naturală, cît şi după separarea magnetică a oxizilor de fier.

Tabelul 12.9

Constituienţi	Compoziţie chimică (procente de masă)				
	Total cenuşă 100 părţi	Separare uscată		Separare umedă	
		Magnetică 23,6 părţi	Nemagnetică 76,4 părţi	Magnetică 26,1 părţi	Nemagnetică 68,4 părţi
SiO_2	42,36	20,31	47,89	20,83	53,0
Al_2O_3	17,91	10,21	20,04	9,95	22,83
Fe_2O_3	19,29	60,08	6,56	65,00	5,24
CaO	4,49	1,87	4,88	1,32	5,82
MgO	0,71	0,40	0,76	0,42	0,99
Na_2O	0,35	0,18	0,35	0,14	0,31
K_2O	1,72	0,81	1,85	0,71	1,91
SO_3	2,13	0,79	2,04	c	c
LOD—a	0,58	0,13	0,45	0,12	0,56
LOI—a	10,39	2,13	12,40	1,70	8,46

a. LOD uscare la 110°C
b. LOI încălzire-ardere între 110—800°C
c. nedetectat

Studiile difractometrice și de altă natură privind analiza fazală a oxizilor au pus în evidență prezența la echilibru a unor faze cristaline, ca mulit, tridimit, corderit, anortit, faialit, precum și cantități reduse de sulfați de calciu și magneziu.

Întrucît cenușile rezultate la ardere se răcesc rapid, paragenezele de echilibru termic nu ating stare de echilibru, iar în sistem coexistă faze vitroase preponderente alături de fazele cristaline menționate (mulit, tridimit etc.).

În ceea ce privește separarea magnetică a oxizilor de fier s-a constatat că dă randamente superioare dacă se aplică pe cenuși măcinate, în urma căreia se desfac fracțiunile magnetice de cele nemagnetice aderente la granulele de cenușă.

Indiferent de procedeul care se utilizează pentru obținerea aluminei, separarea magnetică a oxizilor de fier este eficientă din două puncte de vedere:

— obținerea de concentrate de oxizi de fier necesari siderurgiei;

— creșterea randamentului de extracție a Al_2O_3 prin limitarea conținutului de Fe_2O_3 în procesul tehnologic.

Procedeul sinterizării cu var are în vedere reactivarea mai mare a SiO_2 de a forma compuși cu anumiți oxizi.

În lucrare [12.23] se afirmă că Richandson [12.35] ș.a., cercetînd sistemul CaO-SiO_2, a arătat că topirea binară are loc la 1 600°C, cînd concentrația solară de CaO a fost mai mică decît 0,4, iar activitatea hidraulică a CaO tinde către zero, în timp ce a SiO_2 este mare. Cenușa hidraulică utilizată în aceste cercetări conținea SiO_2 în proporție mare. Cantitatea ridicată de SiO_2 poate scădea randamentul reacției Al_2O_3 cu CaO sub limitele interesului practic.

Procesul de sinterizare cu Cao. Pentru a extrage alumina din cenușe de la CTE sau din alți compuși aluminosilicatici cu activitate scăzută se are în vedere utilizarea unui reactiv selectiv cu afinitate mai mare pentru silice decît pentru alumină. Un asemenea reactiv este CaO provenit din disocierea termică a $CaCO_3$. În locul cenușilor se pot utiliza și bauxitele silicioase de care țara noastră dispune în cantitate mare și care în prezent nu se utilizează.

Pentru separarea aluminei dintr-un compus silico-aluminos raportul $CaO/SiO_2 = 2/1$, iar raportul $CaO/Al_2O_3 = 5/3$, așa cum s-a evidențiat în studiile [12.31...12.34].

În ipoteza utilizării unei cantități insuficiente de var recuperarea aluminei are un randament mai redus.

Ținînd seama de raporturile dintre oxizi CaO/SiO_2 și CaO/Al_2O_3, care trebuie judicios respectate, consumul de var, respectiv calcar devine considerabil.

Cercetări sistematice au fost efectuate de R. Grim și colab. [12.36], utilizînd atît procedeul de sinterizare cu var și sodă descris la §2.2.1 sau numai a sinterizării cu var.

Studii sistematice s-au efectuat în legătură cu elucidarea importanței raportului $CaO:Al_2O_3$ la diverse temperaturi de ardere pentru obținerea de alumină, inițial din argile apoi din cenuși de la CTE.

Pentru extragerea aluminei, aşa cum se menţionează în [12.36], s-au utilizat o soluţie de Na_2CO_3. Randamentul maxim la extragerea aluminei a fost obţinut în cazul folosirii unui raport $CaO/Al_2O_3 = 5/3$, la sinterizare, şi care de fapt asigură reacţia dintre $2CaO$ şi SiO_2 cu formarea silicatului bicalcic (β-C_2S).

În cazul în care se respectă atît raporturile între CaO/SiO_2, CaO/Al_2O_3 cît şi temperatura de ardere (1380°C), randamentul de extragere a aluminei poate atinge valori de 80—90%.

Rezultatele pozitive ale acestor cercetări efectuate pe materii prime nebauxitice au stimulat extinderea lor şi pentru obţinerea de alumină din cenuşile de la CTE.

Cavin de la Universitatea din Yowa [12.37] a experimentat acest procedeu pe cenuşi de la CTE variind raportul CaO/SiO_2 între 1,2—1,4—1,6 prin sinterizare la 1 320°C, obţinînd randamente de extracţie scăzute.

Explicaţia randamentelor scăzute, după opinia noastră, este legată de neoptimizarea raporturilor între oxizi şi temperatura scăzută de sinterizare.

Cercetările efectuate de Cavin au scos în evidenţă rolul deosebit al optimizării temperaturii în procesul de sinterizare, în dependenţă de compoziţiile amestecurilor utilizate, plecînd de la faptul că alumina fiind solubilă în soluţia de Na_2CO_3 formează compusul $Na_2O \cdot Al_2O_3$.

Studiile efectuate din anul 1975 în laboratoarele Universităţii din Yowa au clarificat o serie de probleme de mare importanţă teoretică şi practică privind obţinerea de fier şi alumină din cenuşi de la CTE, evidenţiind principalele variabile care contribuie la creşterea randamentelor de extrageri. Dintre acestea un rol esenţial îl au raporturile între CaO/Al_2O_3, CaO/SiO_2, temperatura şi durata sinterizării, raportul dintre var şi cenuşă etc. După părerea noastră aici se ignoră unii parametrii la fel de esenţiali ca de exemplu raportul fazal masa vitroasă/masa cristalină, mineralele de aluminosilicaţi cu conţinut ridicat de alumină, tipurile de legături chimice, reactivitatea varului, fineţea cenuşii, conţinutul în Fe_2O_3 după extragerea magnetică, precum şi conţinutul în CaO, SiO_2, alcalii etc. din cenuşă.

Elucidarea mai exactă a influenţei individuale şi în grup a acestor parametri asupra randamentului de extracţie a aluminei necesită cercetări ample.

Studiile teoretice şi practice s-au soldat cu concluzia că în prealabil extragerii aluminei din cenuşi, acestea trebuie supuse separării oxizilor de fier utilizabili în siderurgie. Această problemă va fi amplu tratată în 12. 5.

Pentru mărirea randamentului de extracţie a aluminei din cenuşi faza premergătoare, de separare megnetică a fierului este obligatorie şi totodată rentabilă pentru ambele metale.

În privinţa ameliorării randamentelor de extracţie s-a ajuns la concluzia că separarea magnetică pe cale umedă este mult mai eficientă pentru ambii oxizi întrucît, mărind randamentul de separare a oxizilor de fier (tabelul 12.9) creşte implicit cantitatea de Al_2O_3 în concentratul demagnetizat. Totodată separarea umedă determină şi solubilizarea compuşilor de sulf care au un rol negativ la sinterizare.

Succint fazele tehnologice specifice acestui procedeu sînt:

— *prepararea probelor* constă în amestecarea cenușii cu apă, separarea magnetică și introducerea cantității necesară de carbonat de calciu măcinat și dozat. Calculul cantităților de material amestecate pleacă de la premiza respectării raporturilor CaO/Al_2O_3 care, așa după cum se observă din tabelul 12.10, variază între 1,51 și 2,22.

Tabelul 12.10

Amestec	Compoziție		Procente de masă CaO	Raportul CaO/Al_2O_3
	SiO_2	Al_2O_3		
A	25,72	10,75	56,95	1,51
B	25,49	10,66	57,34	1,67
C	25,32	10,59	57,62	1,78
D	25,22	10,55	57,80	1,85
E	25,12	10,50	57,94	1,91
F	25,02	10,46	58,11	1,99
G	24,68	10,32	58,68	2,22

Studiile au fost efectuate pe amestecuri cu 9% apă de consistență semiumedă, pentru a asigura aderența la presare în cilindri utilizați drept probe.

Sinterizarea amestecului de cenușă și calcar s-a făcut în cuptor tubular prevăzut cu palete și pirometru optic (fig. 12.4).

Încălzirea s-a făcut cu o viteză determinată pînă la temperatura de sinterizare. După sinterizare temperatura de răcire este 200°C/ore, începînd de la 1 000°C se scoate din cuptor și se răcește lent pentru a evita șocul termic.

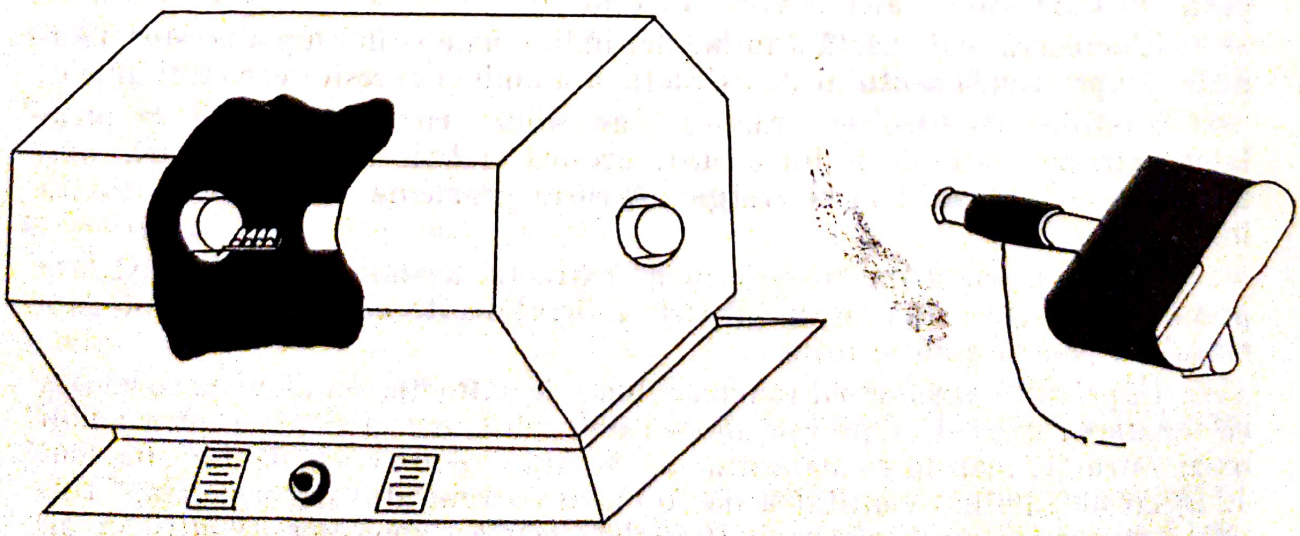


Fig. 12.4

La ardere se desfăşoară următoarele reacţii chimice:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \qquad (12.24)$$

$$CaO + \text{aluminosilicaţi} \rightarrow 2\,CaO \cdot SiO_2 + 5Ca \cdot 3Al_2O_3 \qquad (12.25)$$

Faţă de procedeul sinterizării cu sodă şi var în acest caz apare compusul C_5A_3 în loc de $C_{12}A_7$ dar, indiferent de raporturile stochiometrice, principalul este că apar componenţii C_5A_3, respectiv $C_{12}A_7$ care sînt mult mai solubili decît $\beta - C_2S$, fapt pe care se bazează separarea aluminaţilor de silicaţii de calciu.

După răcire sinterul a fost măcinat pînă la o fineţe prestabilită.

Extracţia aluminei din sinterul de cenuşă s-a făcut după metoda aplicată şi de R. Grim [12.36].

Pentru extragerea aluminei s-a recurs la tratarea sinterului măcinat cu o soluţie de Na_2CO_3 de concentraţie 3% care s-a menţinut în stare de agitare mecanică pentru a evita depunerile prin sedimentare. Raportul între reactanţi a fost de 1,66 moli Na_2CO_3 pentru 1 mol de Al_2O_3 existent în sinter.

La tratarea sinterului cu Na_2CO_3 au loc următoarele reacţii:

$$5CaO \cdot 3Al_2O_3 + 5Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 5CaCO_3 + \\ + 6NaAlO_2 + 4NaOH \qquad (12.26)$$

$$3(2CaO \cdot SiO_2) + 6NaAlO_2 + 5H_2O \rightarrow 3Na_2SiO_3 + \\ + 2(CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2) + 2Al(OH)_3 \qquad (12.27)$$

$$2Na_2SiO_3 + 2NaAlO_2 + 4H_2O \rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot \\ \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O + 4NaOH \qquad (12.28)$$

Principala reacţie care asigură randamentul maxim de obţinere a Al_2O_3 este (12.26).

Avantajul procedeului constă în rapiditatea cu care se produce solubilizarea C_5A_3 în Na_2CO_3 cu formare de $NaAlO_2$, întrucît în cazul unui contact mai lung între β—C_2S şi soluţia de Na_2CO_3 au loc atît reacţiile parazite cunoscute, cît şi trecerea în soluţie a unei părţi din C_2S.

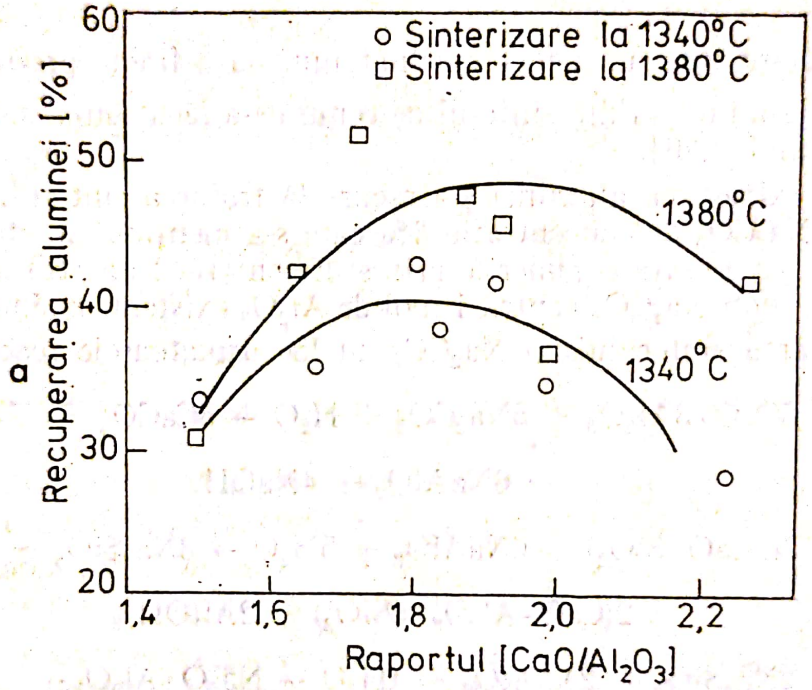
Reacţiile (12.27; 12.28) diminuează randamentul de extracţie a aluminei, întrucît produşii de reacţii $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ şi $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ conţin alumină legată în compuşi insolubili. Totodată aceşti compuşi împreună cu β—C_2S creează dificultăţi în operaţia de filtrare şi spălare a $NaAlO_2$. În aceste circumstanţe atît de complexe este necesar să se continue cercetările pentru optimizarea parametrilor care influenţează pozitiv reacţiile şi care implicit determină în practică creşterea randamentului de extracţie a aluminei, cu consecinţe pozitive asupra eficienţei tehnico-economice.

Una din direcţiile noi pe care se axează cercetările efectuate în cadrul Laboratorului pentru noi materiale şi tehnologii din cadrul ICB este de a

pregăti cenușa după alte criterii, fundamental deosebite, care să ducă la posibilitatea reacției cu $CaCO_3$ la temperaturi mult mai scăzute și să frîneze parțial reacțiile parazite [12.57].

În cercetările efectuate de Chou și colaboratorii [12.23] s-au urmărit efectele raportului var/alumină, temperaturii și duratei de arderi, a temperaturii de solubilizare asupra randamentului de extracție a aluminei.

În fig. 12.5 *a* se indică randamentul de extracție în dependență de raportul var/alumină pentru două temperaturi de ardere —1 340°C și 1 380°C și durată de 1 oră.



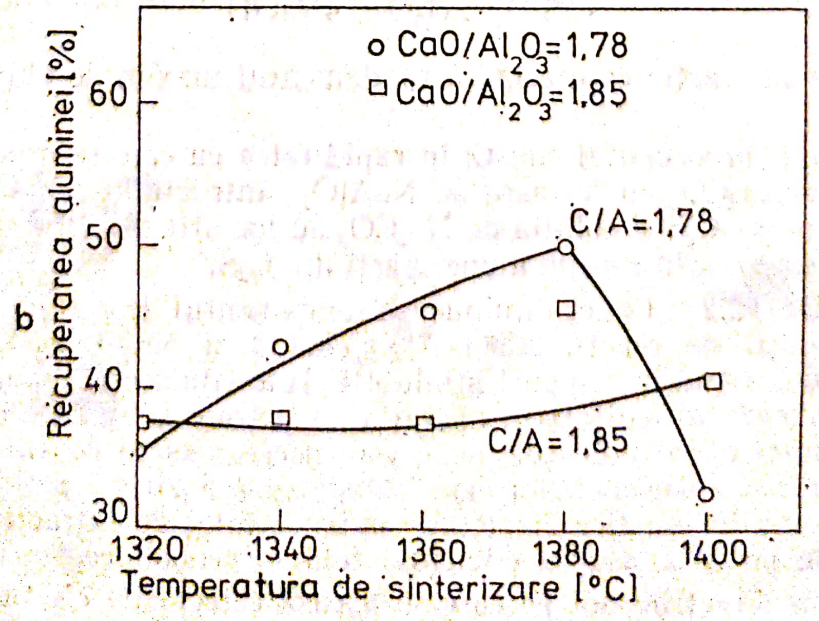


Fig. 12.5 a, b

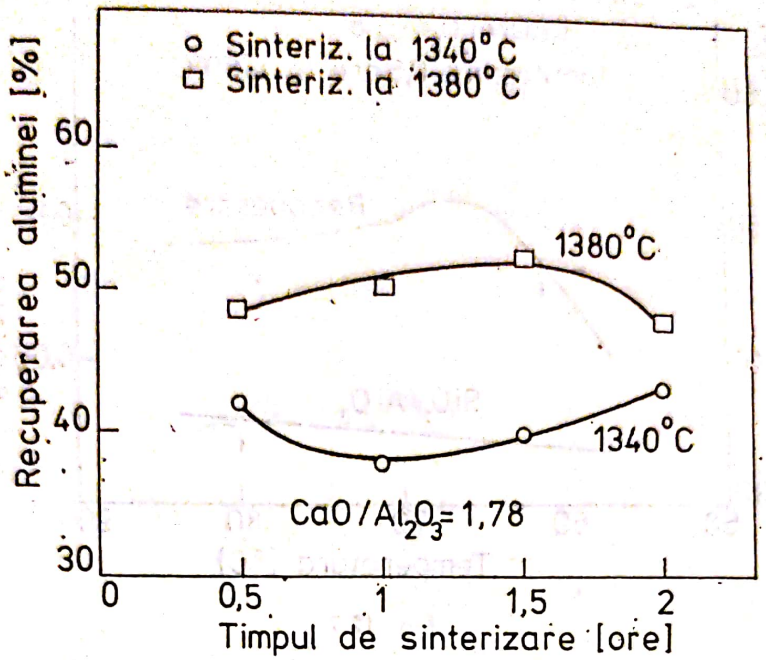


Fig. 12.6

Rezultă că pentru temperaturi de 1 340°C raportul optim CaO/Al_2O_3 este de 1,78, în timp ce pentru 1 380°C acest raport creşte la 1,85 (fig. 12.5 *b*) determinînd şi majorarea randamentului de la 40% la peste 48%. În ambele situaţii depăşirea raportului 1,85 duce la scăderi importante ale randamentului de extracţie mai pregnante pentru temperatura de 1 340°C întrucît în sistem predomină reacţiile parazite (12.27 şi 12.28).

Studiind influenţa duratei de sinterizare (fig. 12.6) pentru un raport CaO/Al_2O_3 de 1,78 s-a dedus că randamentul maxim de 52% se obţine la temperatura de 1 380°C şi 1,5 ore.

Aceasta înseamnă că în aceste condiţii se formează cantitatea maximă de C_5A_3. Este important de menţionat discrepanţele mari (10—15%) ale randamentului de extracţie pentru cele două temperaturi de ardere care nu diferă decît cu 40°C.

Temperaturile de ardere de 1 340°C în cazul discutat nu pot fi luate în consideraţie întrucît asigură un randament de extracţie ineficient.

Pentru practică, avînd în vedere că randamentul de extracţie creşte numai 2% pentru majorarea duratei de la 10 la 1,5 ore la temperatura de 1 380°C, se consideră că pentru economia de energie nu rentează sporirea duratei cu 0,5 ore.

În ceea ce priveşte efectul temperaturii de solubilizare (fig. 12.7) asupra sinterului reacţia de dizolvare a componentului C_5A_3 (12.26) prezintă interes deosebit asigurînd randamentul maxim de extragere a aluminei. Întrucît reacţiile (12.26 ... 12.28) se produc succesiv, începînd cu solubilizarea lui C_5A_3, în prezenţa sodei, este raţional să se recurgă la un timp minim de extragere pentru a nu impurifica alumina şi cu alţi componenţi (silicat bicalcic etc).

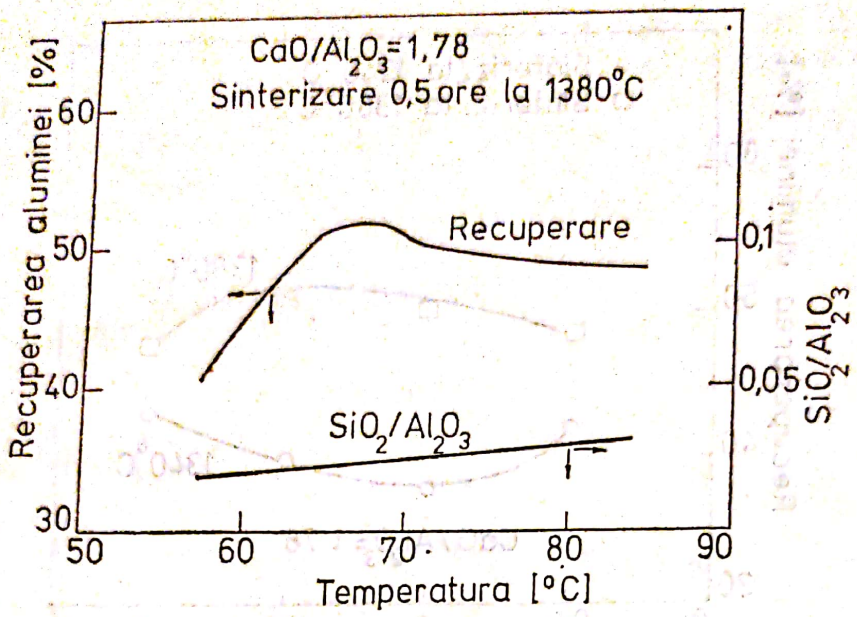


Fig. 12.7

Maximul de extracţie al aluminei de 52,8% se obţine la 65°C cu o soluţie de 3% Na_2CO_3 timp de 15—20 min.

La temperaturi de extracţie, mai ridicate respectiv mai reduse de 65°C, randamentul scade, întrucît în primul caz sînt favorizate, reacţiile parazite, iar în ultimul se diminuează solubilitatea C_5A_3 în soluţia de Na_2CO_3.

În ansamblu se poate deduce că o serie de parametri tehnologici, observaţii etc., făcute la procedeul sinterizării cu sodă şi calcar, rămîn valabile şi pentru tehnologia sinterizării cu var a cărei schemă este redată în fig. 12.8.

Din compararea celor două procedee de sinterizare se pot face următoarele observaţii critice:

— sinterizarea cu var şi sodă este mai complexă şi dificilă sub raport tehnic, avînd avantajul unui randament de extracţie a aluminei pînă la 85%;

— pentru cenuşile cu raport SiO_2/Al_2O_3 ridicat devine mai rentabil procedeul sinterizării cu var. Aplicarea procedeului sinterizării cu var şi sodă în acest caz determină un consum exagerat de sodă prin formarea compusului ternar NSA insolubil, iar procedeele Bayer şi Deville sînt şi ele nerentabile.

Procedeul sinterizării cu var deşi a fost abandonat în 1912 în prezent prin limitarea rezervelor în bauxită de calitate se aplică din nou pentru bauxitele silicioase şi pentru alte materii prime nebauxitice în special cenuşile de termocentrală.

Procedeul de sinterizare cu var a fost studiat şi de Greymek care l-a aplicat la bauxitele cu conţinut ridicat în SiO_2.

Valorile raporturilor $\frac{CaO}{SiO_2}$ şi $\frac{CaO}{Al_2O_3}$ au fost păstrate aceleaşi de 2 respectiv 5/3 = 1,7.

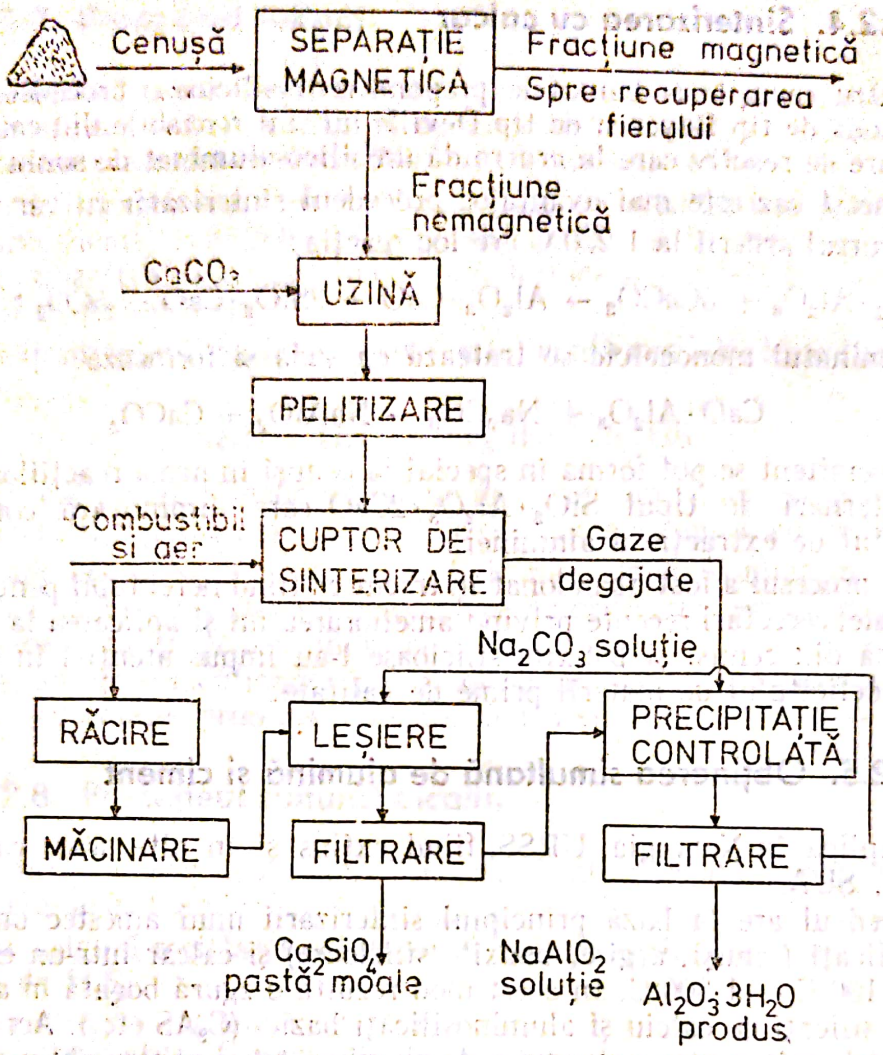


Fig. 12.8

Procedeul se aplică industrial constînd în următoarele faze:

— amestecul de bauxită respectiv cenuşă şi calcar dozajate cu respectarea celor două raporturi (2 şi 1,7) se macină pînă la o suprafaţă specifică de 1 500 — 2 500 cm²/g şi se arde în cuptoare rotative la 1 250°C — 1 300°C;

— la ardere se formează un sinter compus din C_3A_5, $C_{12}A_7$, CA şi β—C_2S. Se răceşte lent pentru a permite transformarea polimorfă β—C_2S în γ—C_2S cu mărire de colum special urmărită pentru a se obţine pulverizarea sinterului;

— leşierea se face tot cu Na_2CO_3 cu ocazia căreia se produc reacţiile (12.26—12.28);

— soluţia de $Na_2O \cdot Al_2O_3$ formată în reacţia (12.26), se supune desilicizării cu var şi se carbonatează cu CO_2 pentru precipitarea $Al(OH)_3$ şi regenerarea Na_2CO_3 care se reutilizează la leşiere;

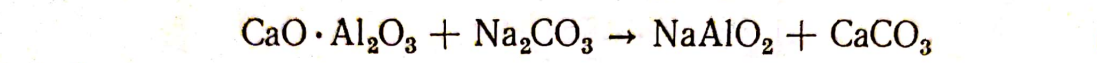
— hidroxidul de aluminiu $Al(OH)_3$ se spală, se calcinează, iar C_2S după filtrare se utilizează la fabricarea cimentului sau a produselor din beton fără ciment, activate convergent după procedeul nostru [12.4].

12.2.4. Sinterizarea cu calcar

Pentru cenușile și bauxitele preponderent silicioase procedeele sinterizării cu sodă de tip Bayer și de tip Deville nu sînt rentabile din cauza consumului mare de reactiv care la ardere dă un silico-aluminat de sodiu insolubil.

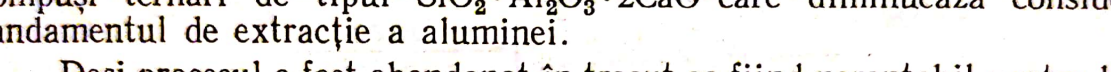
În acest caz este mai avantajos procedeul sinterizării cu var.

În cursul arderii la 1 230°C are loc reacția:



$$2SiO_2 \cdot Al_2O_3 + 5CaCO_3 \rightarrow Al_2O_3 \cdot CaO + 2SiO_2 \cdot CaO + 5CO_2 \uparrow \quad (12.29)$$

Aluminatul monocalcic se tratează cu sodă și formează:



$$CaO \cdot Al_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow NaAlO_2 + CaCO_3 \quad (12.30)$$

Concomitent se pot forma în special la cenuși în urma reacțiilor parazite compuși ternari de tipul $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2CaO$ care diminuează considerabil randamentul de extracție a aluminei.

Deși procesul a fost abandonat în trecut ca fiind nerentabil pentru bauxitele normale, cercetări recente privind ameliorarea lui și aplicarea la obținerea de alumină din cenuși și bauxite silicioase l-au impus atenției în contextul actual al deficitului de materii prime de calitate.

12.2.5. Obținerea simultană de alumină și ciment

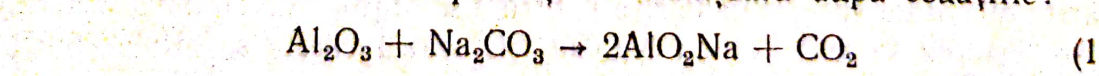
Se aplică în Norvegia, URSS, fiind extins și în alte state ca Franța, Germania, SUA.

Procedeul are la bază principiul sinterizării unui amestec omogen de aluminosilicați (cenuși, argile, bauxite silicioase) și calcar într-un cuptor rotativ la 1 100°C — 1 300°C. În acest mod rezultă o zgură bogată în aluminați de calciu, silicați de calciu și aluminosilicați bazici (C_2AS etc.). Aceste minerale sînt utile atît pentru extragerea de alumină, cît și pentru obținerea de ciment. Suplimentar se pot extrage și unele feroaliaje din zgură prin separare datorită diferenței de densitate.

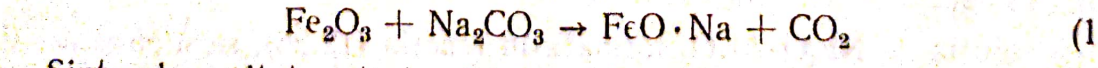
12.2.6. Procedee combinate Bayer-Deville-Pechiney (modificat)

Procedeele constau în esență în sinterizarea cu sodă la 1 000°C a unui amestec de bauxită cu conținut ridicat în silice și cenușă.

Interacțiunile dintre componenți se desfășoară după ecuațiile:



$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2AlO_2Na + CO_2 \quad (12.31)$$



$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow FeO \cdot Na + CO_2 \quad (12.32)$$

Sinterul rezultat se tratează cu o soluție concentrată de Na_2CO_3 trecînd în soluție sub formă de $Na_2O \cdot Al_2O_3$ în timp ce $NaFeO_2$ se hidrolizează după reacția $FeO_2Na + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + NaOH$ Fe_2O_3 și Al_2O_3 au un caracter caustifiant în raport cu $Na_2O \cdot Al_2O_3$ care urmează să se relucreze după procedeul Bayer în continuare.

12.2.7. Procedeul sulfurat

Acest procedeu este important din punctul de vedere al materiilor prime utilizate — argile, cenuşi de CTE (faza laborator), bauxitele cu conţinut ridicat în silice care nu sînt prelucrabile după procedeele clasice.

Procedeul exploatează proprietatea Na_2S de a solubiliza selectiv Al_2O_3 din aluminosilicaţi, neavînd afinitate pentru SiO_2 şi în aceste circumstanţe determină separarea celor doi oxizi care formează majoritatea aluminosilicaţilor din materiile prime.

Principiul solubilizării selective este confirmat de hidroliza parţială a Na_2S.

$$Na_2S + H_2O \rightarrow Na_2OH + NaHS$$

Procedeul prezintă inconvenientele unui consum ridicat de Na_2S; necesitatea recuperării H_2S din gaze; pericol de coroziune a aparaturii metalice.

Considerăm că acest procedeu trebuie mai amplu studiat în conjuctura actuală cînd se pune un asemenea accent pe valorificarea cenuşilor şi a bauxitelor silicioase ca şi pentru industria aluminei.

Dezavantajele menţionate pot fi eliminate iar simplitatea lui îl face competitiv cu celalte procedee aplicate la bauxite normale.

12.2.8. Procedeul sulfurat alcalin

Prin acest procedeu să elimină inconvenientele menţionate în tehnologia [12.27] prin următoarele:

— se asigură reciclarea soluţiilor şi în consecinţă se reduce considerabil consumul de H_2S;

— se elimină formarea de H_2S;

— se diminuează fenomenele de coroziune.

Procedeul se rezumă la încălzirea materiei prime (argile, bauxite silicioase, cenuşi de la CTE la 600 — 650°C urmată de măcinarea în soluţie alcalină sulfuroasă prevăzută cu recirculator (concentraţia $Na_2S + NaOH = 300$ g/l.

Leşierea sulfuroasă se face în autoclave, rezultînd o pulpă şi un şlam. Pulpa se decantează iar şlamul se spală şi se depozitează în halde pentru utilizare în industria materialelor de construcţii.

Soluţia de aluminaţi după filtrare este supusă purificării prin amorsare identic cu procedeul Bayer. Amorsantul prezintă simultan două efecte:

— prin centri activi — germeni de cristalizare — accelerează precipitarea;

— are funcţia de suport pentru $Al(OH)_3$ precipitat.

În alegerea suprafeţei specifice optime de amorsare care se bazează pe granulaţia materialului se recurge la un compromis practic pentru a anula două efecte contradictorii:

— substanţa de amorsaj foarte fină accelerează viteza de descompunere;

— substanţa de amorsaj grosieră avantajează separarea, spălarea şi calcinarea $Al(OH)_3$.

În industrie granulele fine de $Al(OH)_3$ se utilizează pentru amorsare iar cele grosiere se folosesc pentru obținerea de alumină.

Separarea fracționată pe granulații se operează cu viteze diferite prin sedimentare, în hidrocicloane etc.

Hidroxidul de aluminiu $Al(OH)_3$ separat după acest procedeu și al granulației se spală, se calcinează iar soluțiile de bază se recirculează la măcinare după concentrare și corectarea compoziției. Se recurge și la regenerare Na_2S.

Cu toate avantajele menționate: rapiditate, simplitate, aplicabilitate la materii prime ca cenuși, argile, bauxite silicioase, aceste procedee nu au depășit fazele semiindustriale datorită faptului că se mai utilizează încă preponderent bauxita normală în curs de epuizare.

În prezent procedeele [12.22 ... 12.28] se bucură de atenție, fiind cercetate pentru aplicare la obținere de alumină din cenuși, argile, bauxite silicioase etc.

12.3. PROCEDEE ACIDE PENTRU OBȚINEREA ALUMINEI DE LA CTE

12.3.1. Prezentarea problemei

Procedeele acide se aplică în special pentru bauxitele cu conținut ridicat în SiO_2 și au fost cercetate și în cazul cenușilor pe baza faptului că silicea nu se solvă în acizi. Pentru materiile prime cu conținut în titan și fier sînt dificil de aplicat întrucît aceste elemente se comportă analog față de acizi solubilizînduse odată cu alumina iar separarea lor fiind o operație costisitoare.

La procedeele bazice Al_2O_3 și SiO_2 au afinități diferite în raport cu Na_2O și CaO putînd fi separați și în consecință extragerea aluminei să se facă cu randamente bune dacă conținutul de silice e scăzut.

La bauxitele cu conținut ridicat de silice acesta reacționează cu CaO și Na_2O creînd dificultăți în obținerea de randamente eficiente. De aceste considerente trebuie să ținem seama cînd se selecționează un procedeu pentru obținerea de alumină.

Sub aspect economic Biroul Minelor din SUA, evaluînd costurile pe tona de aluminiu obținută după diverse procedee din materii prime nebauxitice în raport cu procedeul Bayer pentru bauxită (tabelul 12.11), ajunge la următoarele concluzii:

— alumina cea mai ieftină (46 $/t) se obține din bauxite după procedeul Bayer;

— pe locul al doilea se situează procedeul cu HNO_3 aplicat argilelor, cenușilor și altor materii prime nebauxitice (58 $/t);

— procedeele acide cu H_2SO_4 și HCl ajung pînă la 62 $/t;

— sinterizare cu calcar și sodă umed sau uscat ating 67 $/t, respectiv 63 $/t;

— pentru procedeul cu H_2SO_4 aplicat materiilor prime nebauxitice, bogate în oxizi de fier îndepărtați chimic sau electrochimic, nu există diferență de costuri (circa 80 $/t). Aceste procedee se situează la cel mai ridicat plafon valoric datorită necesității de a reduce oxizi de fier.

Tabelul 12.11

Procedeul ales	Prețul de cost/t alumină ($)
Acid azotic	58,05
Acid sulfuric	62,27
Acid clorhidric, extracție cu eter izopropiloc	62,69
Sinterizare calcar-sodă cu măcinare umedă	66,61
Sintetizare calcar-sodă cu măcinare uscată	70,28
Acid sulfuric cu îndepărtarea electrolitică a Fe	80,22
Acid sulfuric cu îndepărtarea chimică a Fe	80,65
Procedeul Bayer pentru bauxite	46,85

Procedeele acide cu HNO_3, H_2SO_4 și HCl aplicate la materiile prime nebauxitice (argilă, cenuși) cu conținut scăzut de fier au costuri mai scăzute cu 8—12 $/t față de procedeele bazice (sinterizare cu calcar și sodă etc.).

În cazul utilizării materiilor prime nebauxitice eficiența economică fiind favorabilă procedeele acide explică amploarea cercetărilor legate de aceste procedee în SUA [12.38], România [12.39], URSS [12.40].

În România cercetările au fost efectuate de către IMNR [12.39]; [12.41] pe cenuși din șisturi bituminoase aplicînd:

— procedeul cu HCl început la Institutul Politehnic București [12.42];

— procedeul cu H_2SO_4 (denumit R. Scott) experimentat la ICEMIM (1971);

— procedeul combinat cu HNO_3 și $NaAlO_2$ studiat de IMNR (1974);

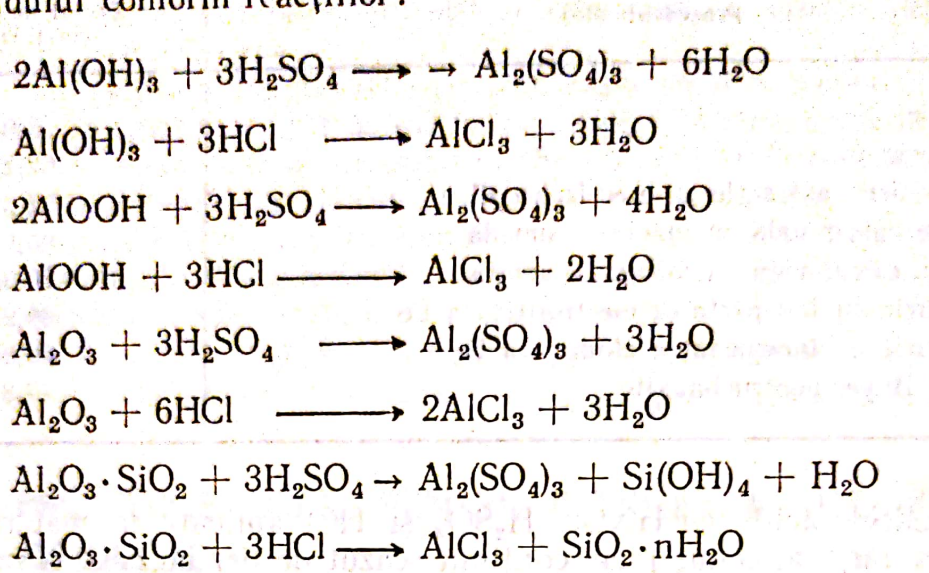
— procedeul dublu acid ($HCl + H_2SO_4$) denumit „H plus".

Procedeele acide au fost experimentate pe cenuși din cărbuni din Valea Jiului și din șisturi bituminoase. Aceste procedee au unele avantaje și dezavantaje în comparație cu procedeele bazice [v. 12.2]. Avantajele sînt legate de aspectele economice; consumă mai puțini reactivi și energie, permit separarea rapidă a silicei de alumină. Ca dezavantaje se citează dificultăți în separarea și spălarea reziduului silicios, separarea impurităților de fier din soluțiile de aluminați, coroziunea utilajelor etc.

12.3.2. Bazele teoretice privind dizolvarea aluminei în soluții

Prin caracterul său amfoter alumina din mineralele alumino-silicioase (cenușă, bauxite silicioase nefeline, argile) prezintă avantajul că poate forma componenți cu caracter atît acid H_3AlO_3 (ortoaluminic) cît și bazic $Al(OH)_3$; acidul metaaluminic $HAlO_3$ sau baza AlOOH (exclusiv monohidratată). Drept consecință a caracterului amfoter este solubilitatea atît în soluții bazice cît și acide; cinetica de reacție este însă diferită sub raportul vitezelor, echilibrelor etc.

Pentru extragerea aluminei din cenuşi după procedcele acide este important de precizat tipurile de săruri pe care le formează în funcţie de natura acidului conform reacţiilor:



$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \quad (12.33)$$

$$Al(OH)_3 + 3HCl \longrightarrow AlCl_3 + 3H_2O \quad (12.34)$$

$$2AlOOH + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 4H_2O \quad (12.35)$$

$$AlOOH + 3HCl \longrightarrow AlCl_3 + 2H_2O \quad (12.36)$$

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad (12.37)$$

$$Al_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2O \quad (12.38)$$

$$Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + Si(OH)_4 + H_2O \quad (12.39)$$

$$Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 3HCl \longrightarrow AlCl_3 + SiO_2 \cdot nH_2O \quad (12.40)$$

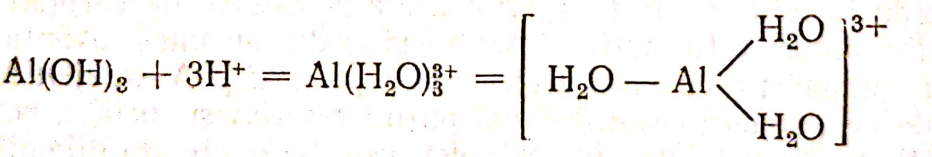
Constanta de disociere K_d a $Al(OH)_3$, măsurată prin mai multe metode, este foarte redusă (10^{-33}) şi se exprimă prin relaţia (12.42):

$$Al(OH)_3 \rightarrow Al + 3HO \quad (12.41)$$

de unde:

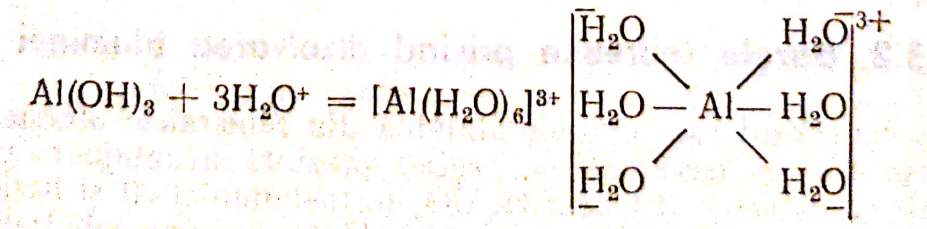
$$K_d = \frac{[Al^{3+}]\,[(HO^-)^3]}{[Al(OH)_3]} = 10^{-33} \quad (12.42)$$

În soluţii acide $Al(OH)_3$ reacţionează conform ecuaţiilor (12.33; 12.34) care se pot scrie în principiu:



$$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al(H_2O)_3^{3+} = \left[H_2O - Al \begin{matrix} H_2O \\ \\ H_2O \end{matrix} \right]^{3+} \quad (12.43)$$

În mediu apos ionii de hidroniu H_3O^+ se asociază la moleculele de apă, reacţia (12.43) devenind:



$$Al(OH)_3 + 3H_2O^+ = [Al(H_2O)_6]^{3+} \left| \begin{matrix} H_2O & & H_2O \\ H_2O - & Al & - H_2O \\ H_2O & & H_2O \end{matrix} \right|^{3+} \quad (12.44)$$

Rezultă că un ion de aluminiu Al^{3+} avînd raza mare în soluţie acidă-apoasă poate coordona hexaedric fiind înconjurat de şase molecule de apă de hidratare.

Compuşii de aluminiu de tipul $Al(OH)_3$, A_2O_3 etc. reacţionează formînd săruri alcaline:

$$2Al(OH)_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2Al_2O_3 + 4H_2O \quad (12.45)$$

$$2AlOOH + 2NOH \longrightarrow Na_2OAl_2O_3 + 2H_2O \quad (12.46)$$

$$CaO \cdot Al_2O_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2OAl_2O_3 + Ca(OH)_2 \quad (12.47)$$

$$Al_2O_3 + NaOH \longrightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 + H_2O \quad (12.48)$$

$$2Al(OH)_3 + KOH \longrightarrow K_2O \cdot Al_2O_3 + 4H_2O \quad (12.49)$$

$$2AlOOH + KOH \longrightarrow K_2O \cdot Al_2O_3 + 4H_2O \quad (12.50)$$

$$Al_2O_3 + 2KOH \longrightarrow K_2O \cdot Al_2O_3 + H_2O \quad (12.51)$$

$$CaO \cdot Al_2O_3 + 2KOH \longrightarrow K_2O \cdot Al_2O_3 + Ca(OH)_2 \quad (12.52)$$

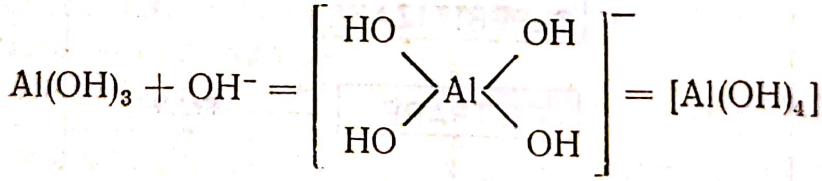
În mediu bazie disocierea are loc după formula:

$$Al(OH)_3 \rightarrow AlO_2^- + H^+ + H_2O \quad (12.53)$$

iar constanta de disociere: KOH este dată de relaţia:

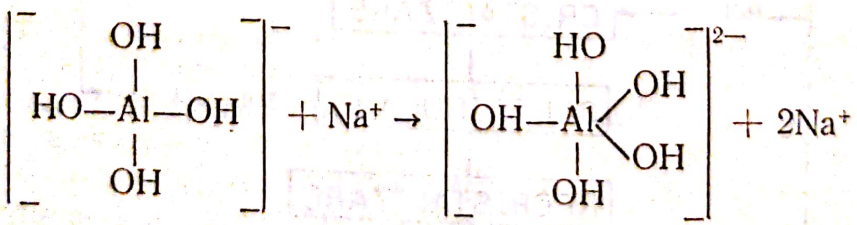
$$H(OH) = \frac{[H^+]\,[AlO_2^-]}{[HAlO_2]} = 4 \cdot 10^{-13} \quad (12.54)$$

$Al(OH)_3$ în soluţii alcaline dă reacţia:

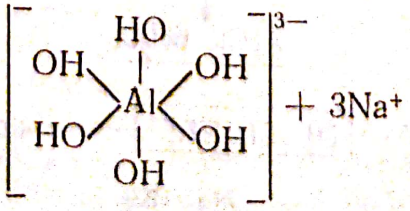


(12.55)

În lumina acestor comportări se poate admite formarea aluminaţilor complecşi de tipul:



şi



Pentru extragerea aluminei după procedcele bazice așa cum s-a arătat §2.2 o importanță deosebită o prezintă reacțiile dintre Al_2O_3 cu soda și calcarul:

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 + CO_2 \quad (12.56)$$

$$Al_2O_3 + CaCO_3 \longrightarrow CaO \cdot Al_2O_3 + CO_3 \quad (12.57)$$

$$Al_2O_3 + 3CaCO_3 \longrightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 + 3CO_2 \quad (12.58)$$

$$3Al_2O_3 + 5CaCO_3 \rightarrow 5CaO \cdot 3Al_2O_3 + 5CO_2 \quad (12.59)$$

12.3.3. Procedee de obținere a Al_2O_3 din cenușă de la CTE prin tratare cu HCl

Schema procedeului tehnologic este prezentată în fig. 12.9. În cazul aplicării acestei tehnologii la obținerea de alumină din șist bituminos, care prin natura lui conține foarte multe substanțe argiloase, se supune calcinării

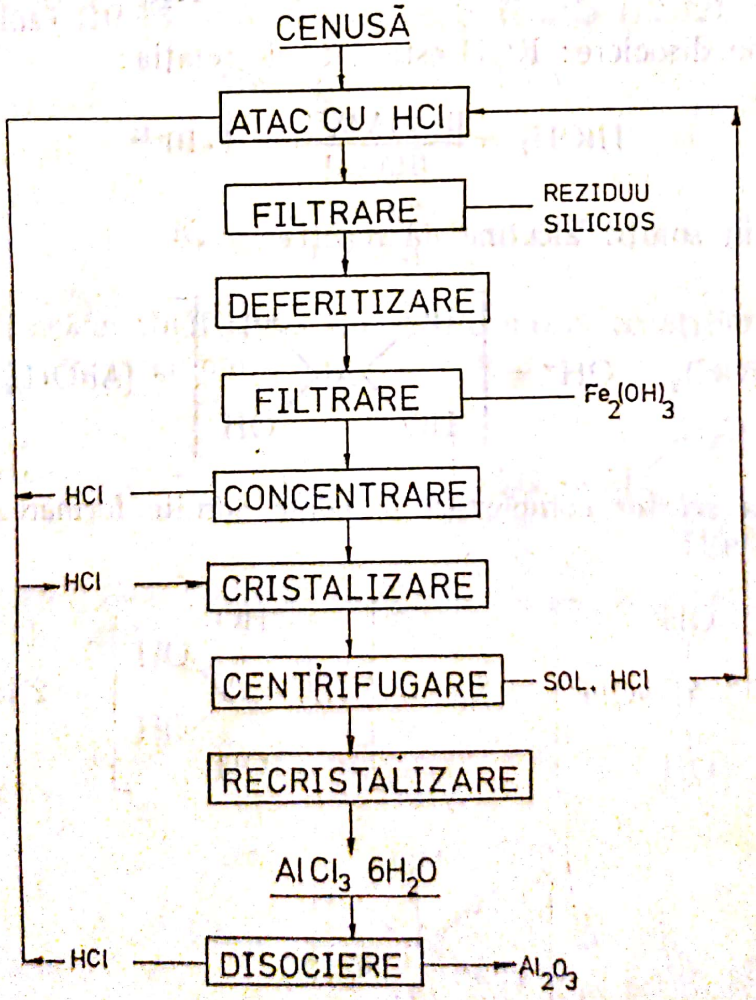


Fig. 12.9

la 600°C în vederea transformării mineralelor argiloase de tip caolinit în structuri active de tip „meta" caracterizate printr-un conţinut de energie internă mai ridicat.

$$2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow{600°C} 2SiO_2 \cdot Al_2O_3 + 2H_2O \qquad (12.60)$$

Randamentul de extracţie a Al_2O_3 scade la încălzire mai mare a mineralelor argiloase prin reorganizări structurale noi şi formarea fazelor mulitice şi α-Al_2O_3. După opinia noastră, în conjunctura actuală energetică, extragerea aluminei din şist fără recuperarea căldurii în CTE nu este rentabilă, aşa că cercetările trebuie orientate prioritar înspre cenuşile de şisturi obţinute la CTE în curs de execuţie la noi în ţară.

Prin tratarea cu HCl a cenuşii calcinate se separă Al_2O_3 de SiO_2 datorită insolubilităţii ultimului component în acid. Concomitent cu cenuşa în soluţie trece titanul şi fierul întrucît au proprietăţi chimice similare cu a aluminiului.

Separarea aluminei de silice se face prin filtrare. Filtratul este trecut în fazele următoare iar reziduul silicos se poate valorifica în domeniul materialelor de construcţii conţinînd SiO_2 activ. În tehnologia integrată concepută de noi acest subprodus reciclabil va fi valorificat pentru fabricarea de produse şi prefabricate din beton fără ciment [12.43]; [12.44].

Pentru obţinerea de alumină corespunzătoare exigenţelor tehnico-economic, filtratul îmbogăţit în Al_2O_3 este trecut la deferizare. Prezenţa unei cantităţi ridicate de fier înfiltrat reduce sub limita eficienţei obţinerea de alumină şi îi imprimă şi o calitate necorespunzătoare.

În fig. 12.9 deferizarea este prevăzută să se facă prin tratare cu HCl gazos, deşi au mai fost studiate şi alte procedee ca:

— tratarea cu eter izopropilic;

— precipitarea $AlCl_2$ cu HCl gazos urmată de o repurificare a precipitatului cu eter izopropilic;

— tratarea soluţiilor cu Na_2CO_3 pentru neutralizare şi aplicarea în continuare a fazelor procedeului Bayer;

— neutralizarea soluţiilor cu cloruri cu Na_2CO_3 şi tratarea în continuare prin tehnologia sinterizării.

Conform procedeului aplicat în fig. 12.9 prin tratarea cenuşii cu HCl rezultă $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ care precipită sub formă de soluţie coloidală hidrofilă şi care se solidifiază cu HCl gazos. $FeCl_3$ din soluţii se mai poate obţine şi prin tratare cu hexacloretan ori cu compuşi pe bază de carbonii sau cu eter etilic respectiv izopropilic care elimină Fe prin formarea complexului $HFeCl_3$.

Majoritatea procedeelor de extragere a aluminei cu HCl din diverse materii prime cu conţinut de alumină sînt identice în principalele faze tehnologice. Singura deosebire esenţială se referă la metodologia de purificare a soluţiei de $FeCl_3$ şi a obţinerii de alumină anhidră.

Fazele identice sînt cele cu privire la calcinarea şi leşierea materiei prime pentru obţinerea clorurilor de aluminiu impurificate cu fier, titan etc. şi eliminarea silicei din precipitat pe baza pasivităţii faţă de HCl.

Pentru a avea o imagine mai clară privind analogiile și deosebirile între diversele tehnologii bazate pe HCl în fig. 12.10 se prezintă pe scurt procedeul de purificare cu eter izopropilic.

În raport cu tehnologia prezentată în fig. 12.9 se observă unele faze identice ca măcinarea, calcinarea (200°C) pentru eliminarea apei și metacaolinizarea mineralelor argiloase conform reacției:

$$2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow{550°C} 2SiO_2 \cdot Al_2O_3 + 2H_2O \qquad (12.61)$$

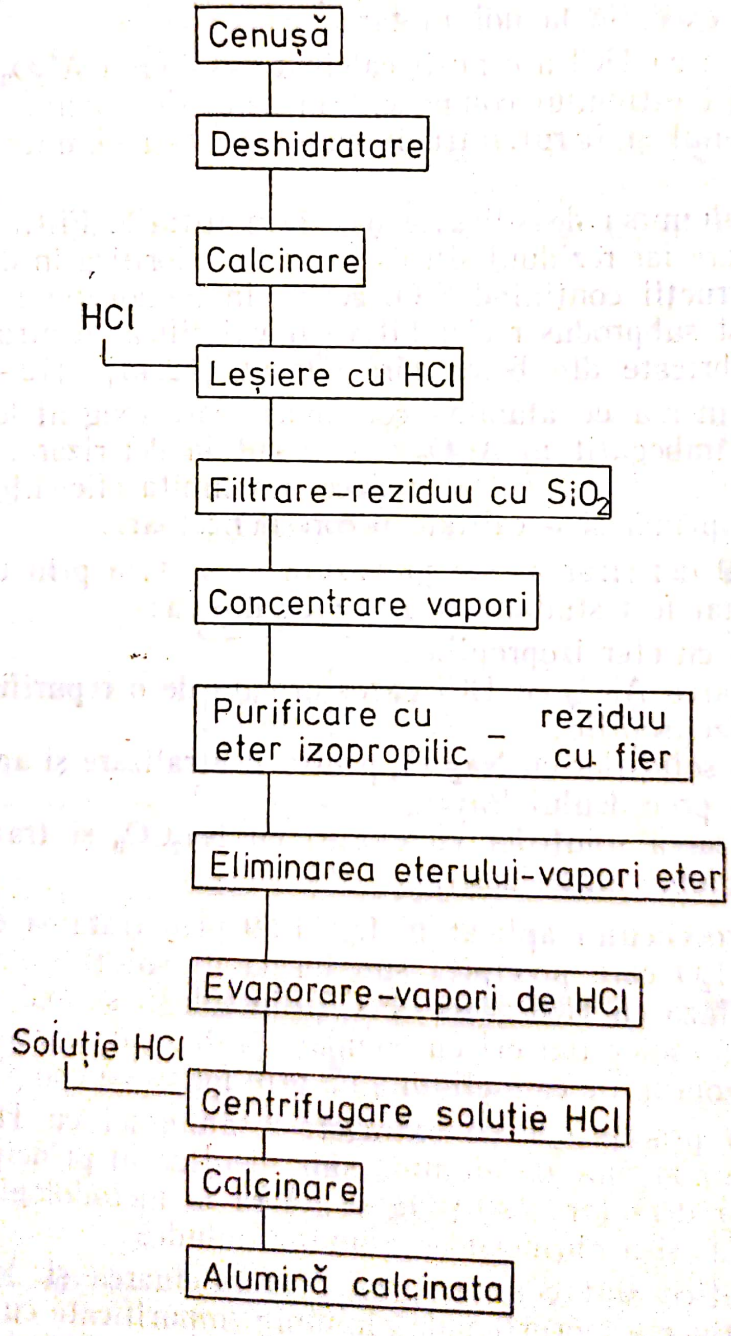


Fig. 12.10

Urmează faza de solubilizare la 940°C în soluţii de 20% HCl bazată pe reacţia:

$$2SiO_2 \cdot Al_2O_3 + 6HCl \xrightarrow{900°C} 2AlCl_3 + 2SiO_2 + 3H_2O \qquad (12.62)$$

În soluţii ca şi în cazul precedent se găsesc HCl, $FeCl_3$ şi TiCl în timp ce SiO_2 se separă prin filtrare fiind insolubil.

Soluţia de $AlCl_3$ se evaporă pînă la o concentraţie de 8,5 $mgCl^-/l$ după care prin tratare cu eter izopropilic se separă fierul (în procent de 99%) prin formare de complecşi de tipul $[FeCl_3 \cdot 1OH_2O][(CH_3)\,C_2H_2O]$. După separarea Fe urmează purificarea $AlCl_3.6H_2O$ prin cristalizare şi calcinare.

$$AlCl_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow{950°C} Al_2O_3 + 6HCl + 9H_2O \qquad (12.63)$$

Vaporii de HCl sînt recuperaţi şi trecuţi din nou în circuitul tehnologic, se recuperează de asemenea eterul izopropilic iar $FeCl_3$ se poate utiliza în alte domenii.

În fig. 12.11 se dă schema tehnologică bazată pe principiul mixt al dizolvării în HCl şi sinterizării cu Na_2CO_3. Se observă o analogie între fazele tehnologice pînă la sinterizarea cu Na_2CO_3.

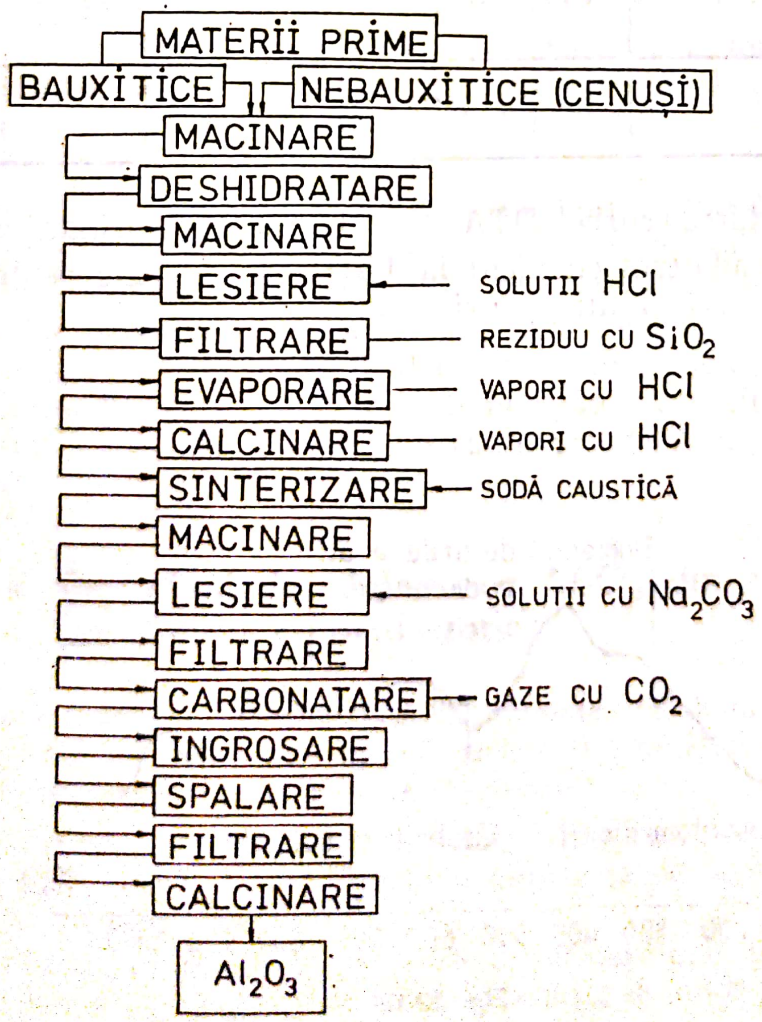


Fig. 12.11

Sinterizarea decurge la 1 150°C—1 250°C după schema:

$$Na_2CO_3 + Al_2O_3 \rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 + CO_2 \qquad (12.64)$$

Restul fazelor nu comportă o tratare în detaliu, fiind cunoscute.

Obținerea Al_2O_3 de șisturi bituminoase calcinate la 700°C. Cercetările au fost efectuate la Institutul Politehnic București pe un șist bituminos avînd compoziția chimică și mineralogică dată în tabelul 12.12 a, b.

Tabelul 12.12 a

Material	Compoziție chimică, %								
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	KaO	TiO_2	P.C.
Șist bituminos brut	25,34	43,14	4,36	0,26	0,32	0,47	0,81	1,08	24.88

Tabelul 12.12 b

Material	Compoziție mineralogică, %							
	Caolinit	Sericit	Cuarț	Feldspat	Siderit	Substanțe argiloase (bitum+cărbune)	Pirită	Limonit
Șist bituminos brut	35	15—20	13—15	1	6—7	25	1	1

Din intetpretarea curbei DTA (fig. 12.12) se constată următoarele:

— un efect endoterm cu picul la 120°C caracteristic pentru pierderea apei din porii capilari și din geluri.

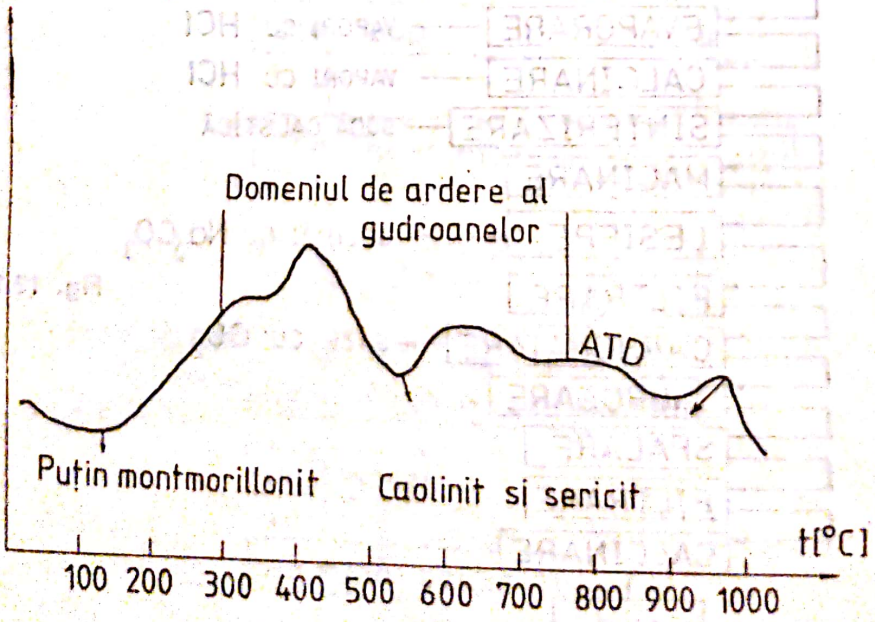


Fig. 12.12

Extinderea efectului între 20 și 230°C indică faptul că forțele cu care este reținută apa sînt diferite în concordanță cu diametrul porilor și deci cu forțele de adeziune între faza lichidă și solidă;

— un efect exoterm la 400°C dete minat de arderea substanțelor combustibile (volatile + solide);

— un efect endoterm la 560°C care este specific cedării oxidrililor (HO^-) din mineralele argiloase.

Pe parcursul încălzirii s-a sesizat un miros puternic de fenol care indică prezența distilării gudroanelor și fracțiunilor bituminoase.

Șistul calcinat la 700°C timp de circa 2 ore s-a tratat cu o soluție de HCl pentru solubilizare. S-au format așa cum se știe $AlCl_3$ și $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ solubile care se separă de SiO_2 rămas în reziduu.

S-au respectat următorii parametrii tehnologici:

— temperatura de solubilizare la 1 at a fost de 8 —85°C

— HCl s-a utilizat în două concentrații, stochiometric în exces de la 0 la 10%;

— concentrația HCl a fost în majoritatea cazurilor de 20%;

— durata solubilizării variază între 1 și 3 ore;

— raportul șist/acid respectiv solid/lichid a fost 1/4.

Pentru atingerea randamentelor de extracție a aluminei din cenuși, șisturi etc. comparabile cu cele obținute după procedeul Bayer aplicat la bauxite se pare că procedeul purificării de oxizi de fier cu eter izopropilic poate deveni competitivă.

În prezent dificultățile pe care le întîmpină procedeul cu HCl sînt în general cele specific procedeelor acide (coroziunea aparaturii, instalații complexe pentru recuperări, cantități mari de materiale etc.).

Probl ma obținerii aluminei prin valorificarea complexă a cenușilor de la CTE din șisturi nu poate fi abandonată în contextul actual de energie și materii prime bauxitice. O soluție ameliorată o constituie tratarea în prealabil a cenușilor pentru labilizări structurale după tehnologia propusă de noi [12.45].

12.3.4. Procedeul de obținere a Al_2O_3 din cenuși de la CTE prin tratare cu acid azotic

Literatura de specialitate [12.46] recomandă două tehnologii diferite pentru obținerea aluminei din materii prime nebauxitice în funcție de îndepărtarea Fe din soluțiile de azotați și anume:

a) *dizolvarea în* HNO_3, în cantitate inferioară, celei stoechiometrice necesare formării $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ pentru obținerea de azotat bazic în contact cu care fierul rămîne insolubil;

b) *dizolvasea în* HNO_3 în cantitate superioară cele stoechiometrică cînd se formează $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ și Fe trece în soluție de unde se elimină ulterior.

În cazul în care HNO_3 este sub limita stoechiometrică au loc reacțiile:

$$4HNO_3 + Al_2O_3 \rightarrow 2Al(OH)\cdot(NO_3)_2 + H_2O \quad (12.65)$$

$$4HNO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe(OH)\cdot(NO_3)_2 + H_2O \quad (12.66)$$

$$2Fe(OH)\cdot(NO_3)_2 + H_2O \rightleftarrows Fe_2O_3 + 4HNO_3 \quad (12.67)$$

cu formarea azotatului bazic de aluminiu și fier, ultimul fiind instabil, generează prin hidroliză Fe_2O_3 insolubil. Între cei doi azotați bazici poate interveni reacția:

$$4Al(OH)\cdot(NO_3)_2 + 2Fe(OH)\cdot(NO_3)_2 \rightarrow 4Al(NO_3)_2 + Fe_2O_3 + 3H_2O \quad (12.68)$$

Pe aceste reacții se bazează separarea aluminei de fier care se elimină sub formă de precipitat de oxid feric.

În ipoteza utilizării unei cantități stoechiometrice de HNO_3 se produc reacțiile:

$$6HNO_3 + Al_2O_3 \rightarrow 2Al(NO_3)_3 + 3H_2O \quad (12.69)$$

$$6HNO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O \quad (12.70)$$

— Soluția se filtrează pentru separarea Fe și SiO_2 urmînd ca prin evaporare să cristalizeze $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$. Soluțiile rezultate se recuperează prin intrarea în circuitul tehnologic. Cristalele de aluminat bazic se spală cu MNO_3 și se încălzesc la 300°C pentru obținerea prin disociere a Al_2O_3 și a oxizilor de azot care în prezența apei formează HNO_3 utilizabil.

Reacția de descompunere a azotatului bazic este:

$$2[Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O] \rightarrow Al_2O_3 + 3N_2O_5 + 18H_2O \quad (12.71)$$

iar recuperarea oxizilor de azot se face conform ecuației:

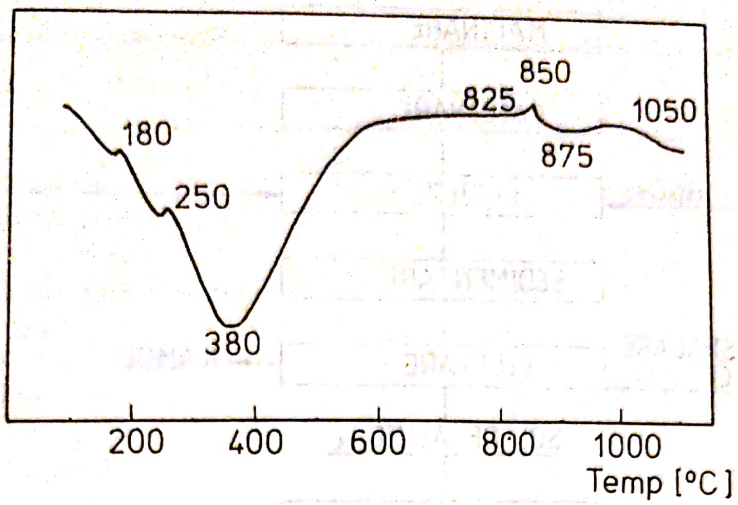
$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 \quad (12.72)$$

Viteza de descompunere a azotatului bazic de aluminiu este dependentă de temperatură așa cum a arătat Seidell (12.47]. La 130°C reacția decurge lent în felul următor:

$$Al(NO_3)_3\cdot 6H_2O \xrightarrow{130°C} [AlNO_3OH_2]_5\, H_2O + N_2O_5 \quad (12.73)$$

Pe diagrama descompunerii acestui azotat (fig. 12.12) se observă că de la temperatura de 120°C viteza crește considerabil, corespunzător primului efect endoterm. Al doilea efect endoterm corespunde temperaturii de 250°C și constă în formarea de bomit $AlO(OH)_2$ și acid azotie. Conform cercetărilr lui Kalimka ș.a. [12.48] pe baza diagramei din fig. 12.13 se constată că la 380°C efectul endoterm este maxim și corespunde fig. 12.13 formării bomitului în Al_2O_3 amorf fiind dispersat. La 825°C apare γ—Al_2O_3 (cubic) care la 1 000°C se transformă polimorf în α—Al_2O_3 (hexagonal).

În continuare Al_2O_3 se calcinează la 1 100°C pentru a se obține α—Al_2O_3.



Curba de încalzire $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

Fig. 12.13

— *Procedeul de prelucrare complexă*, constă in tratarea materiilor prime nebauxitice (cenuşi, argile etc.) cu HNO_3 peste limita stoechiometrică rezultînd o soluţie de $Al(NO_3)_3$ impurificat cu Fe, Ca, Mg, K, Na, SiO_2 etc.

Prin tratarea soluţiei cu NA OH se precipită $Al(OH)_3$ impurificat cu $Fe(OH)_3$. Se tratează apoi cu o soluţie de NaOH iar soluţiile de aluminaţi de sodiu se descompun în $Al(OH)_3$ care prin calcinare dau Al_2O_3.

Materialele de tipul şlamului silicios şi sărurile de amoniu se valorifică la fabricarea cimentului şi pentru îngrăşăminte chimice.

După acest procedeu, aşa cum menţionează Kutler [12.48] se obţine un randament de extracţie de circa 87%.

— *Procedeul pirolizei active* constă în calcinarea materiilor prime nebauxitice la 1 650—750°C şi tratarea soluţiei de HNO_3 la 90°C. Se formează $Al(NO_3)_3H_2O$ şi nămol de SiO_2 care se separă prin filtrare.

— Fierul se elimină din soluţie prin piroliză activă formînd complecşi „fer-mangan" care se separă prin filtrare. Alumina extrasă din soluţia conţinînd azotaţi de aluminiu şi hidroxid de aluminiu, se descompune termic la 200°C rezultînd Al_2O_3 şi oxizi de azot care se recuperează ca HNO_3. Soluţia de hidroxid de aluminiu se calcinează transformîndu-se în Al_2O_3.

— *Procedeul de tratare cu* HNO_3 *şi eliminarea fierului cu solvenţi organici* este pretabil la toate materiile prime nebauxitice, inclusiv cenuşa de la CTE, fiind brevetat în SUA

Prezintă şi avantajul că poate extrage fierul indiferent de procedeul acid. Extragerea se bazează pe formarea de complecşi între Fe şi solvenţii organici de tipul eter izopropelic, esteri organo-fosforici etc. care pot fi ulterior recuperaţi şi reintroduşi în fluxul tehnologic.

Pe baza selecţiei critice a procedeelor acide prezentate succint se pare că pentru obţinerea de alumină atît din cenuşă de şisturi bituminoase, cît şi din şisturi cel mai economic este procedeul tratării cu HNO_3 şi insolubilizării fierului la limita sedimentării cu şlam.

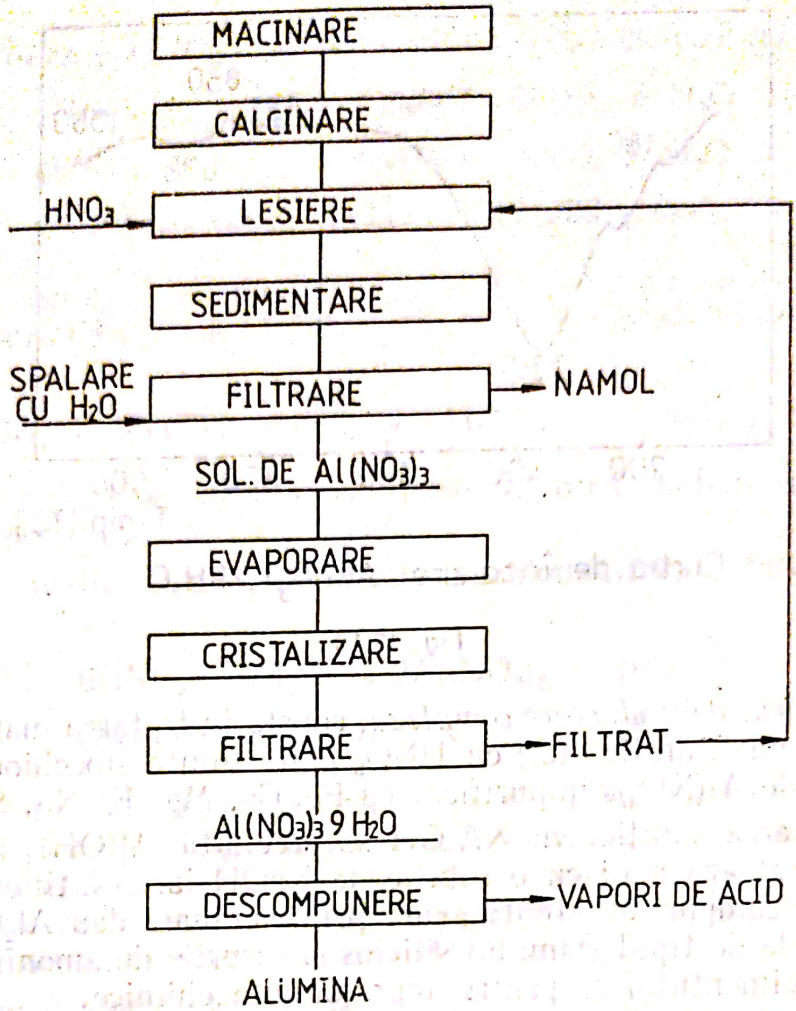


Fig. 12.14

Fazele tehnologice ale acestui procedeu sînt redate în fig. 12.14.

Aplicarea acestui procedeu pentru obținerea de alumină din cenușă de șisturi de la Anina au permis să se formuleze o imagine asupra perspectivelor industriale.

Compozițiile chimice ale șisturilor bituminoase și a compușilor de la Anina sînt redate în tabelele 12.13 și 12.14.

Tabelul 12.13

Tip material	Compoziția oxidică, %								
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P.C.
Șist bituminos	25,34	43,14	4,36	0,26	0,32	0,48	0,81	1,08	24,88
Șist bituminos calcinat la 550°C	28,48	49,05	6,7	0,25	0,5	0,35	1,52	—	16,4
Cenuși de șist bituminos	29	53,32	9,2	1,45	0,62	2,7	1,8	0,6	1,27

Tabelul 12.14

Mineralul	Cenuşă %	Sist %
Caolinit	—	45—50
Metacaolinit	13	—
Hidromice	—	cca. 15
Hidromice anhidre	20	—
Cuarţ	—	10—15
Cuarţ-cristobalit	30	—
Feldspaţi	1—2	subordonat
Siderit	—	cca. 10
Magnetit	5	—
Limonit	—	sub 1
Silimanit	3—4	—
Pirită	—	sub 1
Silicaţi	25	—
Substanţe organice	21	cca. 15
TiO_2	1	—

În cazul utilizării cenuşilor de la CTE, primele două faze din fig. 12.14 au fost epuizate în procesul de ardere la termocentrale.

În continuare fluxul tehnologic se desfăşoară analog fig. 12.14.

După datele IMNR [12.46] în tabelul 12.15 se prezintă randamentele de extracţie pentru Al_2O_3, Fe_2O_3 şi MgO în funcţie de temperatura de leşiere

Tabelul 12.15

Temperatura °C	Al_2O_3, % extras în soluţie	Fe_2O_3, % extras în soluţie	MgO, % extras	Fe_2O_3/Al_2O_3 extras	Fe_2O_3/Al_2O_3 raport în greutate în soluţie	Al_2O_3, % extras din apă de spălare	Fe_2O_3/Al_2O_3 extras din apa de spălare	Fe_2O_3, % extras din apa de spălare	total	Fe_2O_3/Al_2O_3 din soluţie şi apa de spălare
160	40	65	96	1,62	0,334	8	1,25	10	48	0,342
180	49	65	96	1,32	0,35	6,5	1,07	7	55,5	0,34
200	55	14,5	97,5	0,26	0,083	9	0,22	2	64,5	0,08
220	60	14	98	0,234	0,074	7	0,21	1,5	67	0,074
240	60	11	98	0,18	0,06	7	0,21	1,5	67	0,06

iar în tabelul 12.15 se prezintă randamentul pentru Al_2O_3 cu apă şi fără apă de spălare. Se constată că temperatura optimă de leşiere este de 220°C, atingînd 60% pentru curba *a*, respectiv 67% curba *b*.

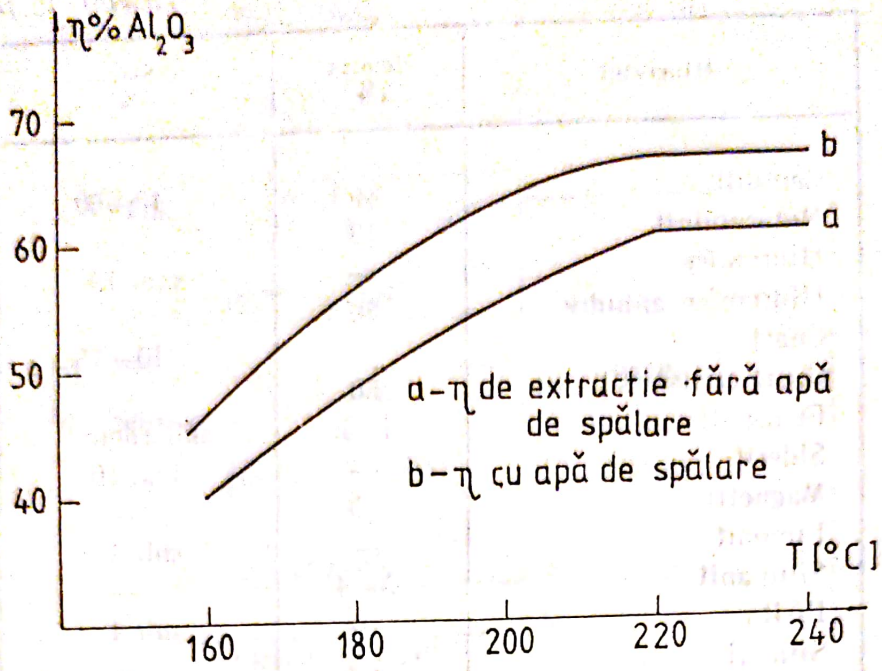


Fig. 12.15

Extracția fierului are o comportare diferită scăzînd de la 65% cît este la 160°C la 11% la 240°C (tabelul 12.15).

În fig. 12.16 *a*, *b* se prezintă randamentul de extracție a Al_2O_3 și Fe_2O_3 în funcție de durata de leșiere. Rezultă că durata optimă este de 2 ore indiferent de temperatură.

În ceea ce privește influența concentrației HNO_3 asupra extracției (fig. 12.17 *a*, *b*) a rezultat că randamentele maxime (67% și 16%) se obțin pentru concentrația optimă de 40% la Al_2O_3 și 5 % la Fe_2O_3.

O importanță deosebită asupra randamentului de extracție îl prezintă raportul HNO_3/Al_2O_3 (fig. 12.18).

Extracția aluminei crește de la circa 46% la 70% concomitent cu majorarea raportului HNO_3/Al_2O_3 de la 0,7 la 1. Pentru Fe_2O_3 randamentele de extracție cresc considerabil (1 % la 24%) odată cu variația raportului $\frac{HNO_3}{Al_2O_3}$ de la 0,9 la 1,2.

Cercetările efectuate de IPB în colaborare cu IMNR [12.46] au stabilit condițiile optime ale fazei de leșiere care se reflectă printr-un randament eficient de extragere a aluminei și separare a fierului. Acestea sînt: concentrația HNO_3 = 40%, raportul HNO_3/Al_2O_3 = 0,9, temperatura de leșiere 220°C, durata de 2 ore etc.

Respectînd acești parametri se poate conta pe un randament de extracție de 67% pentru Al_2O_3 și de 13% pentru Fe_2O_3. Prin procedeul în HNO_3 se mai pot extrage și K_2O, Na_2O, MgO etc. cu randamente eficiente. După filtrarea pulpei pentru separarea aluminaților solubili de compuși de fier insolubili, Fe_2O_3, $Fe(OH)_3$, soluția trece la faza de evaporare și cristalizare. Nu există nici o diferență între parametrii acestor operații, stabiliți la extragerea alu-

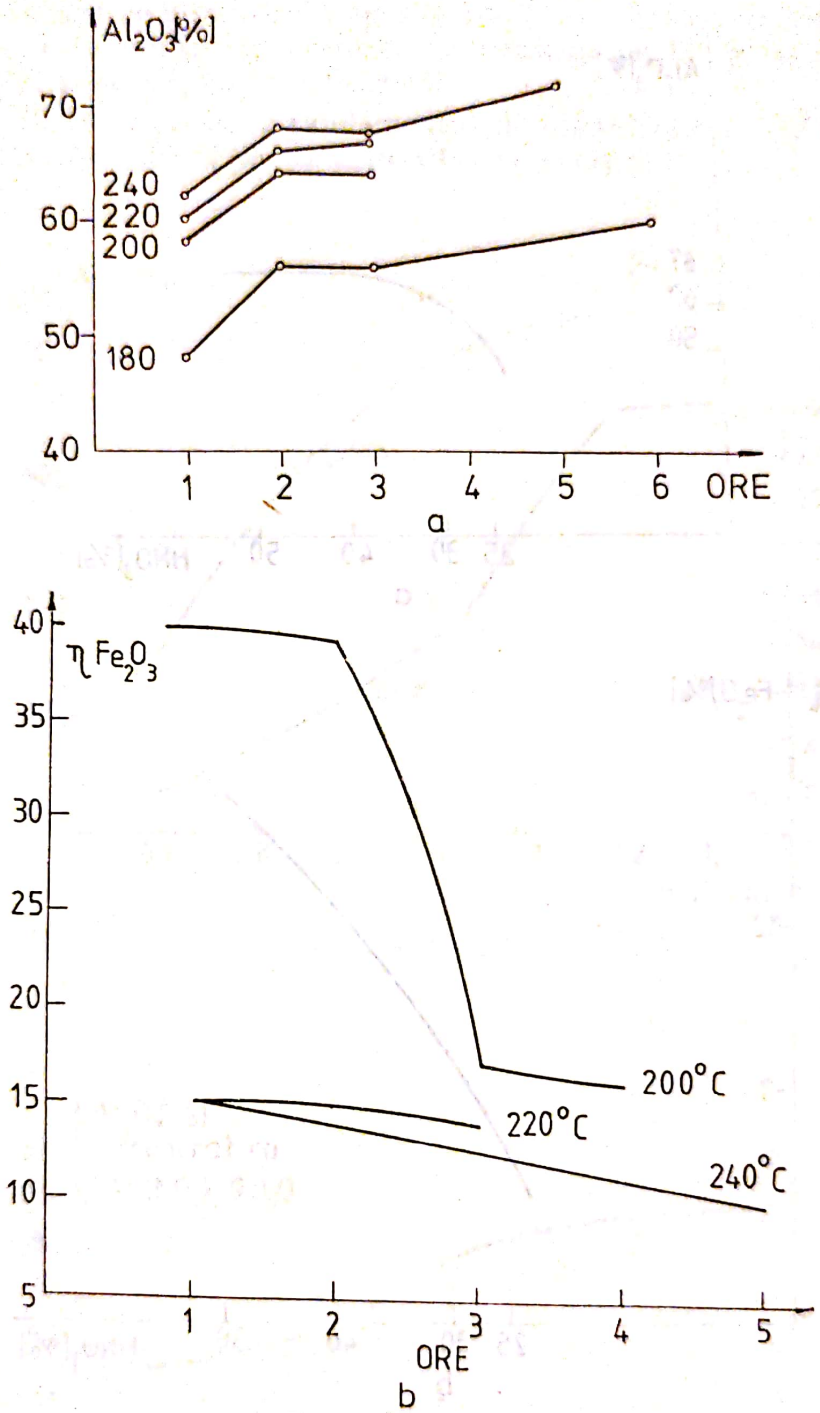


Fig. 12.17

minei din şisturi calcinate şi cenuşa din şist ars la CTE. Din acest raţionament ca şi din cele menţionate anterior este mult mai rentabil să se utilizeze şisturile bituminoase drept combustibil la CTE şi apoi cenuşa să fie folosită la obţinerea de alumină.

După leşiere şi filtrare, soluţiile de aluminaţi au compoziţia din tabelul 12.16 de unde se deduce caracterul apos al leşierii.

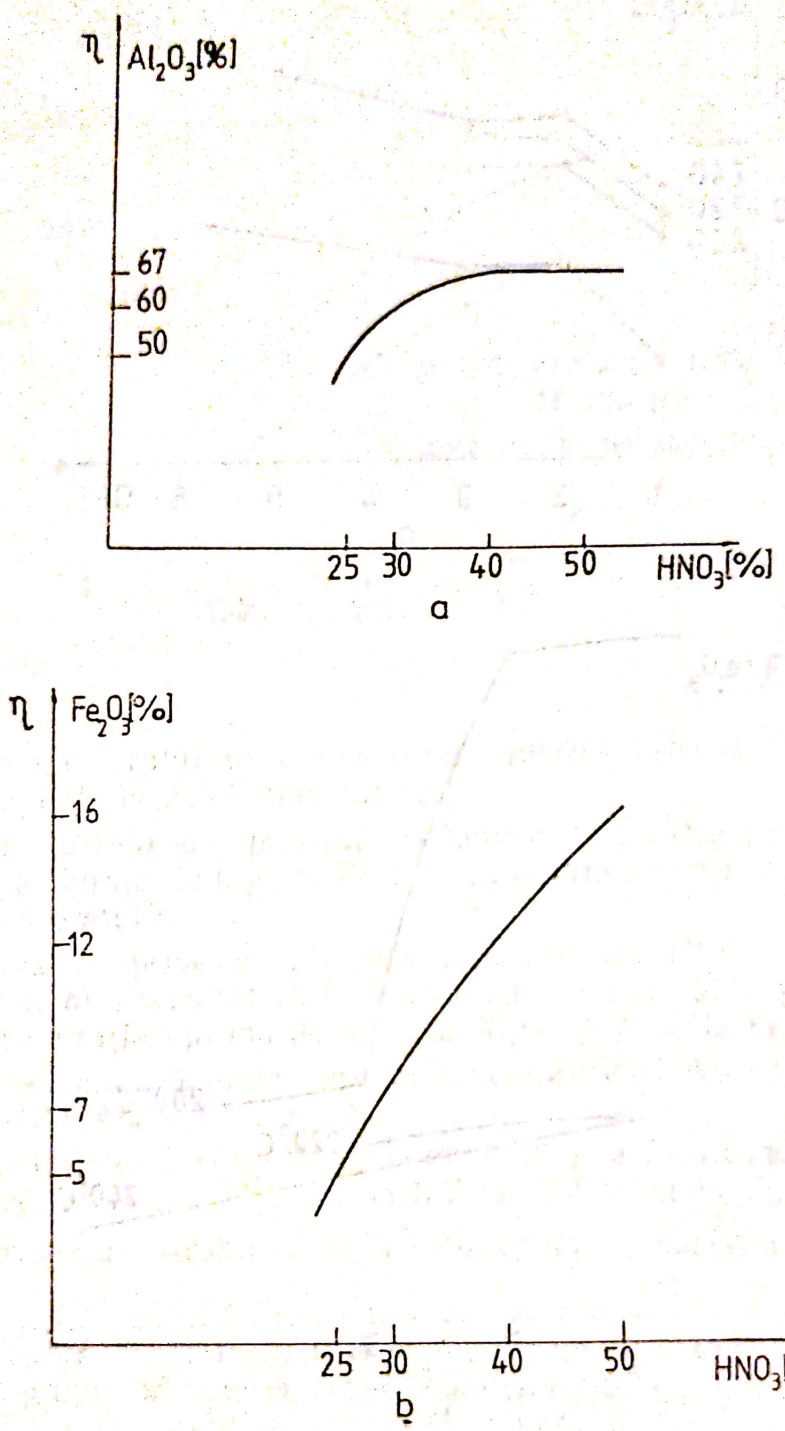


Fig. 12.16

Tabelul 12.16

g/l	Al_2O_3	Fe_2O_3	HNO_3	Apă	
%	89 6,85	3 0,23	362 29	835 65	1,3

Urmează faza de eliminare a apei la 120°C concomitent cu creşterea concentraţiei Al_2O_3 în soluţie. Se tratează apoi soluţia cu HNO_3 de concentraţie 5 % la 100°C şi se expune cristalizării.

În fig. 12.19 se prezintă randamentul de cristalizare a Al_2O_3 sub formă de $Al(NO_3)_3.9m_2O$ în funcţie de concentraţia soluţiei.

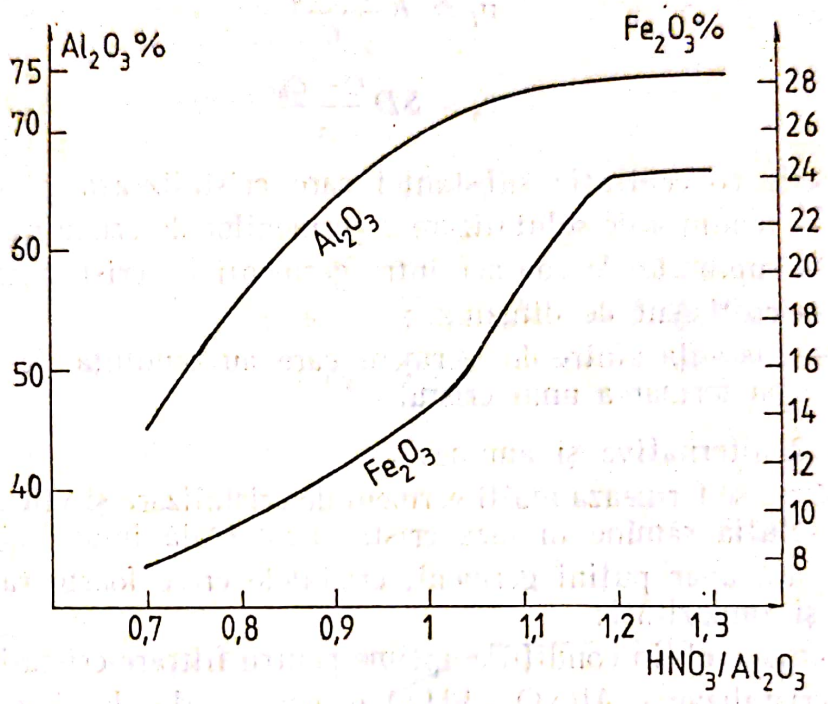


Fig. 12.18

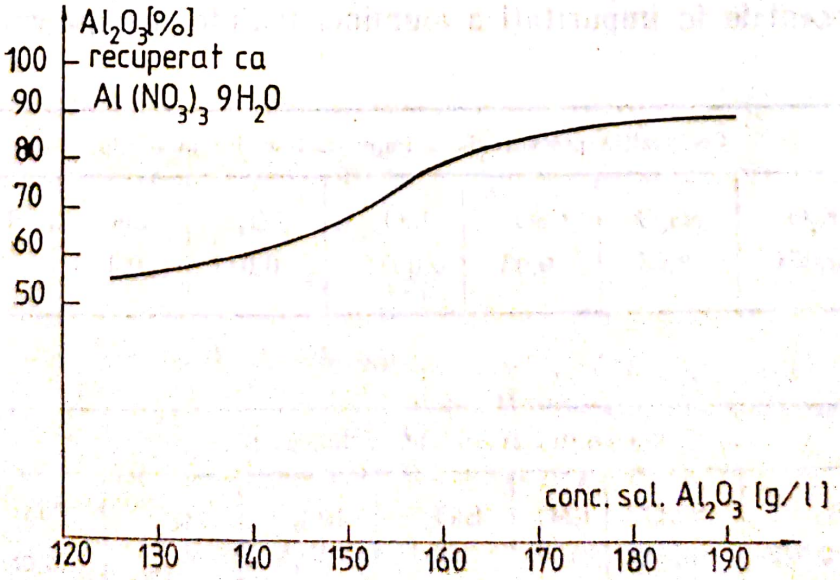


Fig. 12.19

Se observă că randamentul crește aproape liniar între 140—160 g/l. După 170 g/l se sesizează o tendință de amortizare.

Atingerea concentrării de saturație nu este indicată deoarece determină obținerea rapidă de cristale mici care blochează filtrarea.

Aici se pune problema asigurării unui raport optim între viteza de apariție a germenilor de cristalizare v_1 și a creșterii cristalelor v_2 date de relațiile:

$$v_1 = K\frac{C-C_0}{C} \tag{12.74}$$

$$v_2 = SD\frac{C-C_0}{x} \tag{12.75}$$

în care: C este concentrația substanței care cristalizează în soluție;

C_0 — tendința de solubilizare a germenilor de cristalizare în soluții;

S — suprafața de contact între germenii de cristalizare;

D — coeficient de difuziune;

x — distanța dintre doi germeni care au tendința de a se contopi cu formarea unui cristal.

Există 3 alternative și anume:

a) $v_1 \leqslant v_2$, se formează mulți germeni de cristalizare și viteza de creștere este redusă, soluția rămîne în faza cristalin-coloidală împiedicînd filtrarea;

b) $v_1 \geqslant v_2$, apar puțini germeni, cristalele cresc foarte rapid incorporînd în ele și impurități;

c) $v_1 > v_2$, se obțin condițiile optime pentru filtrare-cristalizare.

După cristalizarea $Al(NO_3)_3.9H_2O$ urmează gI · Je descompunere în Al_2O_3 și acid azotic (v reacțiile 12.71 și 12.72).

După cercetările [12.46] la parametrii optimi de descompunere (durata 10 ore, temperatura 273°C) randamentul maxim este de 91% pentru descompunere și 8 % pentru recuperarea HNO_3. În tabelul 12.17 și 12.18 se dau compozițiile procentele în impurități a aluminei înainte și după calcinare.

Tabelul 12.17

Compoziția procentuală a impurităților din aluminiu								
Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	SiO_2	NO_3	MgO	TiO_2	PC
0,6	0,054	0,05	0,03	0,0075	0,047	0,175	0,09	35

Tabelul 12.18

Compoziția procentuală a impurităților, %								
Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	SiO_2	NO_3	MgO	TiO_2	PC
1,2	0,019	0,049	—	0,13	0,35	0,39	0,088	0,22

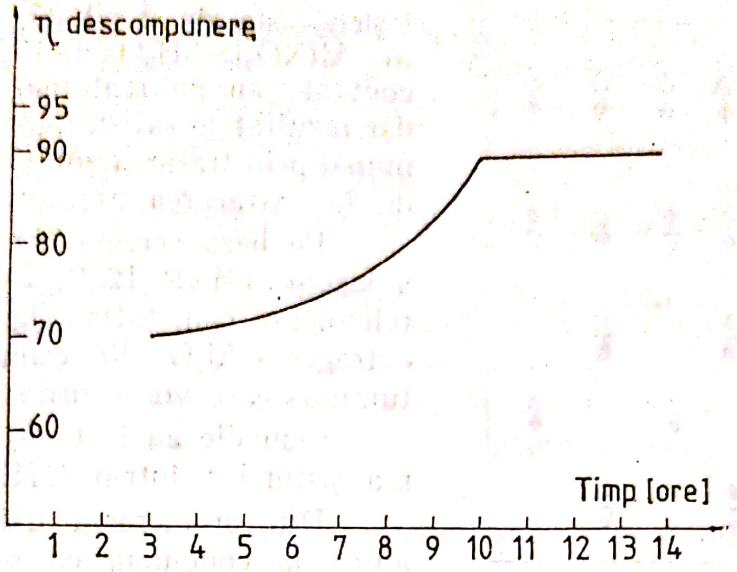


Fig. 12.20

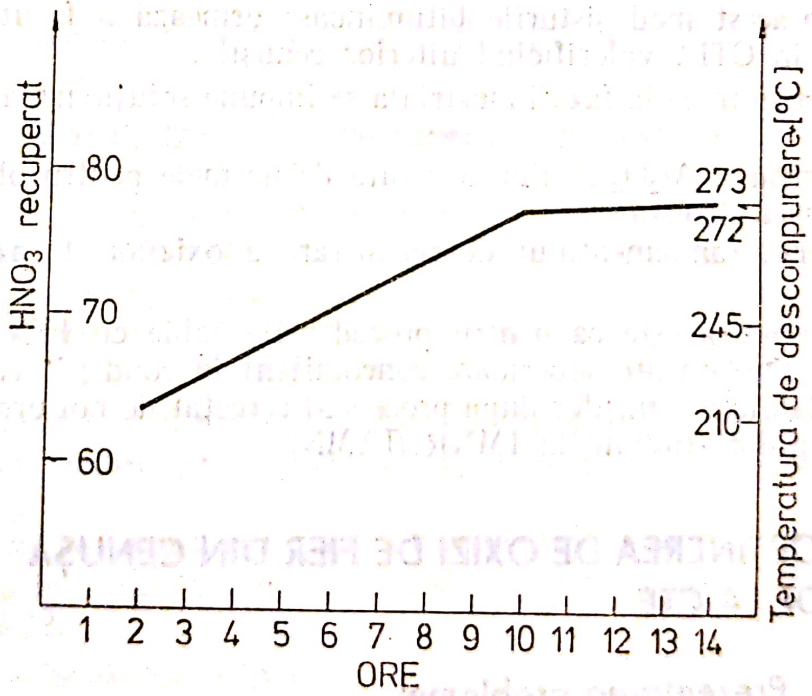


Fig. 12.21

Variaţia randamentului de descompunere a $Al(NO_3)_3.9H_2O$ în timp (fig. 12.20) are o alură exponenţială între 3 şi 10 ore, după care curba se transformă într-o dreaptă. Recuperarea HNO_3 în funcţie de durata de descompunere este redată în fig. 12.21 care atestă o creştere liniară pînă la 11 ore după care se amortizează.

Pentru a rentabiliza procedeul conform concentraţiilor privind valorificarea integrală a tuturor materialelor după tehnologii integrate se pune problema deferizării soluţiei de azotaţi. Conţinutul în Fe_2O_3 a soluţiei după

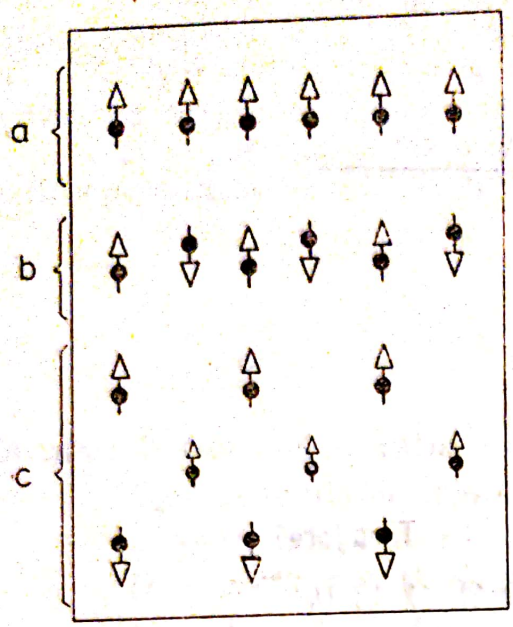


Fig. 12.22

leșiere este de 3 g/l (O, 4% Fe_2O_3) iar în $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ de 0,3%. În acest context s-au încercat mai multe metode, dar rezultatele satisfăcătoare s-au obținut numai prin tratarea soluției cu șlam roșu de la extragerea aluminei din bauxite.

Pe baza cercetărilor de optimizare a fazelor, IMNR [12.46] a propus un flux tehnologic cantitativ (fig. 12.22) pentru extragerea Al_2O_3 din cenușile de șist bituminos care vor rezulta la CTE-Anina.

Cenușile au fost obținute prin arderea șisturilor într-o CTE în funcțiune.

Din prelucrarea datelor, IMNR a ajuns la concluzia că se poate obține alumină din cenușă de șisturi bituminoase prin procedeul cu HNO_3 în condiții economice. În acest mod șisturile bituminoase urmează a fi utilizate ca și combustibili în CTE, valorificînd ulterior cenușile.

Pentru a se trece la faza industrială se impune soluționarea a încă două probleme:

— deferizarea Al_2O_3 la limita cerută de normele pentru obținerea aluminiului prin electroliză;

— mărirea randamentului de recuperare a oxizilor de azot respectiv a HNO_3.

Opinia noastră este ca pentru procedeurile acide cu HCl și cu HNO_3 se pot obține randamente superioare concomitent în condiții economice prin tratarea prealabilă a cenușilor după procedeul cercetat de noi urmată de aplicarea tehnologiilor studiate la IMNR (IAMN).

12.4. OBȚINEREA DE OXIZI DE FIER DIN CENUȘĂ DE LA CTE

12.4.1. Prezentarea problemei

Cercetările efectuate în țară [12.50, 12.51] și în străinătate [12.52; 12.53; 12,54], privind obținerea concentratelor în oxizi de fier constituie în etapa actuală o preocupare majoră pentru valorificarea complexă și integrată a cenușilor de la CTE. Creșterea continuă a consumurilor de oțeluri, concomitent cu dezvoltarea energeticii pe bază de cărbune, și deci implicit a cantităților de cenușă, impune cu stringență găsirea de noi surse de materii prime pentru siderurgie.

În acest context o sursă potențială o constituie cenușile de termocentrală, atît pe bază de cărbuni, cît și de șisturi bituminoase.

Pentru obţinerea de concentraţi de oxizi de fier din cenuşi s-au cercetat cu precădere metodele axate pe principiul separării magnetice.

Compoziţia chimică a cenuşilor indică prezenţa oxizilor cu caracteristici magnetice (magnetit, hematit etc.) şi a compuşilor de mangan, calciu, magneziu etc. care ameliorează calitatea concentratelor de fier.

Pentru siderurgie constituie un avantaj absenţa Cu, Zn, As, S etc. din cenuşi.

Primele cercetări efectuate în ţară în vederea obţinerii concentratelor de fier pentru siderurgie din cenuşi de la CTE, au fost iniţiate de C.M.N. Deva [12.50] şi s-au bazat pe stabilirea unei tehnologii analoage cu procedeele de separare mecanică utilizate la prepararea minereurilor sărace în fier.

Pentru stabilirea unei tehnologii cu randamente optime s-au cercetat trei procedee:

a) separarea magnetică directă după colectarea cenuşii de la electrofiltre;

b) prin concentrare hidrogravimetrică secundată de separarea magnetică;

c) separarea magnetică urmată de flotaţie inversă.

12.4.2. Bazele teoretice ale separării magnetice

În funcţie de proprietăţile magnetice — permeabilitatea magnetică — materialele pot fi paramagnetice, diamagnetice, feromagnetice.

Paramagnetismul se caracterizează printr-un magnetism redus, generat de faptul că pentru majoritatea atomilor şi ionilor efectele magnetice ale electronilor, prin mişcarea de spin şi orbitală, fiind complementare determină o rezultantă nulă $\vec{\mu} = 0$ pentru substanţele diamagnetice (gazele nobile; Cu^+) şi o rezultantă redusă pentru substanţele paramagnetice (M_n şi pămînturile rare).

În ipoteza că un material cu N atomi avînd fiecare momentul magnetic dipolar $\bar{\mu}$ este introdus într-un cîmp magnetic, dipolii magnetici se orientează ca în fig. 12.22.

Există următoarele situaţii:

a) orientarea totală şi uniformă, cazul substanţelor feromagnetice;

b) orientarea alternantă în cazul substanţelor diamagnetice;

c) orientare intermediară între a) şi b) pentru substanţele paramagnetice.

S-a constatat că gazele au un paramagnetism mult mai redus decît apa, fapt ce prezintă interes pentru aplicarea separării magnetice pe cale umedă (la gaze ciocnirile termice dintre molecule acţionează ca o frînă pentru alinierea dipolilor în cîmpul magnetic).

Feromagnetismul apare în cazul Fe, Co, Ni denumite elemente feromagnetice şi se caracterizează prin orientarea momentelor magnetice într-un paralelism rigid.

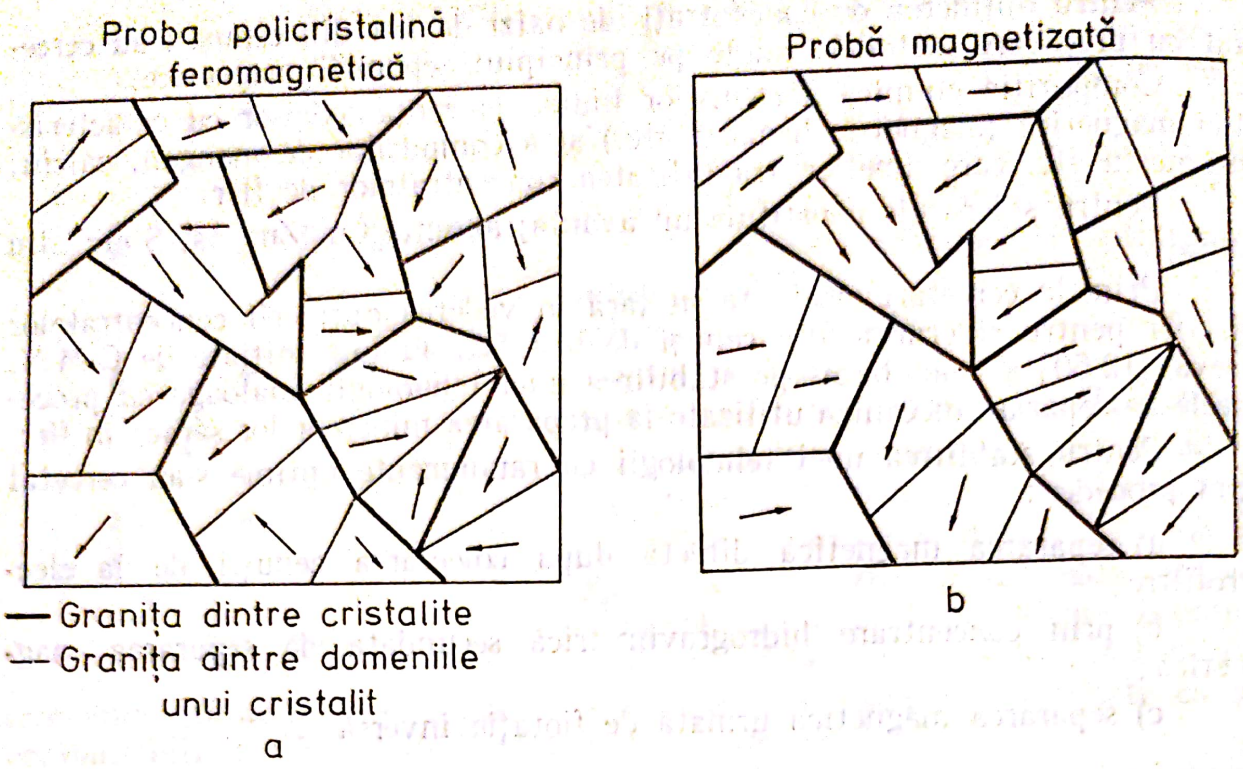


Fig. 12.23

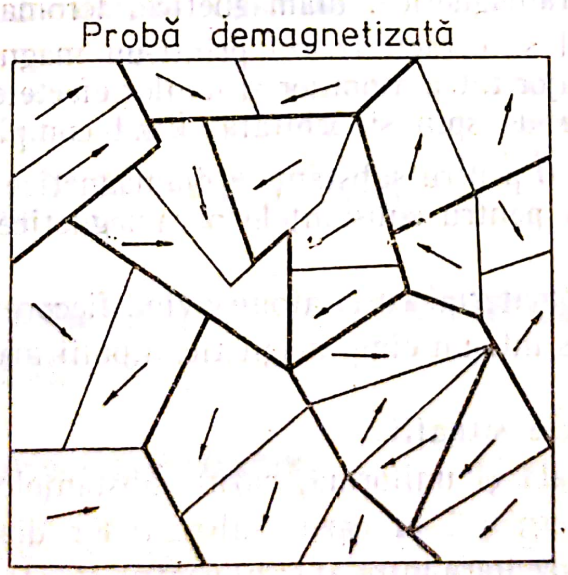


Fig. 12.24

La introducerea unui material feromagnetic într-un cîmp magnetic se sesizează două efecte simultane (fig. 12.23 *a*, *b*), primul efect este caracterizat prin creșterea domeniilor orientate favorabil magnetizării, iar al doilea efect este determinat de fenomenul histerezis întrucît la anularea cîmpului domeniile magnetice nu revin la pozițiile inițiale (fig. 12.24).

12.4.3. Metode de obţinere a concentratelor în oxizi de fier din cenuşi tip CTE

Separarea oxizilor de fier din cenuşi prezintă o dublă importanţă şi necesitate:

— realizarea unei noi surse de concentrate în substanţe feroase utilizabile în industria siderurgică;

— deferizarea cenuşilor de la CTE, în vederea utilizării lor pentru obţinerea de alumină.

În 12.2, s-a arătat în detaliu influenţa negativă a fierului pentru obţinerea de Al_2O_3.

În ţara noastră primele cercetări sistematice în direcţia obţinerii de concentrate în substanţe feroase din cenuşă de la CTE au fost efectuate de către CMN-Deva, ICITPLIC M [12.50; 12.51].

În acest scop au fost utilizate cenuşi cu caracteristici fizico-mecanice şi chimico-mineralogice diferite, provenite din arderea cărbunilor din bazinele Valea Jiului şi Oltenia precum şi cenuşile din şisturi bituminoase de la Anina (fig. 12.).

Caracteristicile acestor cenuşi sînt tratate în cap. 2. Arderea cărbunilor s-a făcut în CTE Mintia şi Rogojelu, iar pentru şisturile bituminoase la CTE Doiceşti.

Pentru cenuşile de la CTE Mintia cercetările s-au extins şi în faza pilot.

Fierul se găseşte în cenuşile de la CTE sub formă de magnetit Fe_3O_4 + + Fe_2O_3, faialit $FeSiO_3$, hematit Fe_2O_3 şi feriţi alcalini şi alcalino-feroşi etc. în stare cristalină foarte fină, concentrată în special în granulele sferice, însoţite de silicaţi sticloşi.

Silicaţii de fier şi ferit au forme neregulate şi sînt de dimensiuni mai mari. Din punctul de vedere al susceptibilităţii magnetice compuşii fierului se pot clasifica:

100% — fier pur;

40% — magnetit pur;

30—35% — granule formate din Fe_3O + Fe_2O_3;

10—25% — granule formate din alţi compuşi ai fierului.

Alături de oxizii de fier au fost identificaţi molibden, nichel, vanadiu etc. Aceste elemente sînt de foarte mare importanţă atît pentru mărirea randamentului de extragere prin separare magnetică, cît şi pentru ameliorarea calităţii oţelurilor.

Mineralogic cenuşile studiate au un conţinut crescut în silicaţi diverşi în care se înglobează MnO_3 şi în proporţie mai redusă MgO şi CaO obţinuţi prin decarbonatare.

Oxizii de magneziu şi calciu îmbunătăţesc valoarea metalurgică a minereurilor fără a avea un rol negativ asupra magnetizării. Astfel s-a dedus că MnO_2 influenţează negativ magnetizarea.

Pentru scopurile urmărite prezintă interes mineralele de fier de tip magnetită care au fost identificate într-o cantitate redusă.

Magnetitul format din Fe_3O_4 și Fe_2O_3 au fost identificați atît în granulele libere cît mai ales impregnate punctiform în masa cuarțului și silicaților avînd dimensiuni variabile în majoritate micronice cca 70% între 20—30% μm.

Din fig. 2.2 se poate observa forma granulelor de cenușă care poate oscila între poliedrice și sferice, compactă sau cavernoasă, cu multe goluri care pot fi testate difractometric cristale de magnetit și hematit dispersate eterogen.

Randamentul de extracție a oxizilor de fier crește odată cu suprafața specifică a cenușilor.

Cenușile sînt produse fine rezultate în mod natural din arderea cărbunilor în CTE, fapt constatat prin metode chimico-mineralogice care au pus în evidență că oxizii de fier se concentrează preponderent în granulele foarte fine.

Pe baza unor studii sistematice efectuate la CMN-Deva [12.51], sub raport dimensional, cenușile de la CTE Mintia au o finețe mare (55—60%) diametru <0,71 mm.

Cercetările au plecat de la premiza verificării atît în laborator, cît și în stații pilot a metodelor folosite la concentrarea minereurilor sărace în fier, și la specificul cenușilor.

Cele mai utilizate metode pentru obținerea de concentrate se referă la separarea umedă și uscată în cîmpuri magnetice slabe 50 —1200 Oe, respectiv în cîmpuri magnetice puternice între 12.000—22.000 Oe.

În unele situații sînt folosite procedeele bazate pe combinarea metodelor complexe de concentrare prin flotație sau gravitaționale cu cele magnetice.

Metodele concentrării în cîmpuri magnetice se aplică, în general, cu bune rezultate la minereuri respectiv alte cenuși de la CTE care posedă un conținut convenabil de magnetită.

Pentru cenuși s-a constatat că separarea umedă este mai avantajoasă. Acest fapt este determinat de forțele de magnetizare mai ridicate ale sistemului cenușă-apă, cît și de dispersia în apă cu mărirea suprafeței specifice de acțiune a cîmpurilor magnetice.

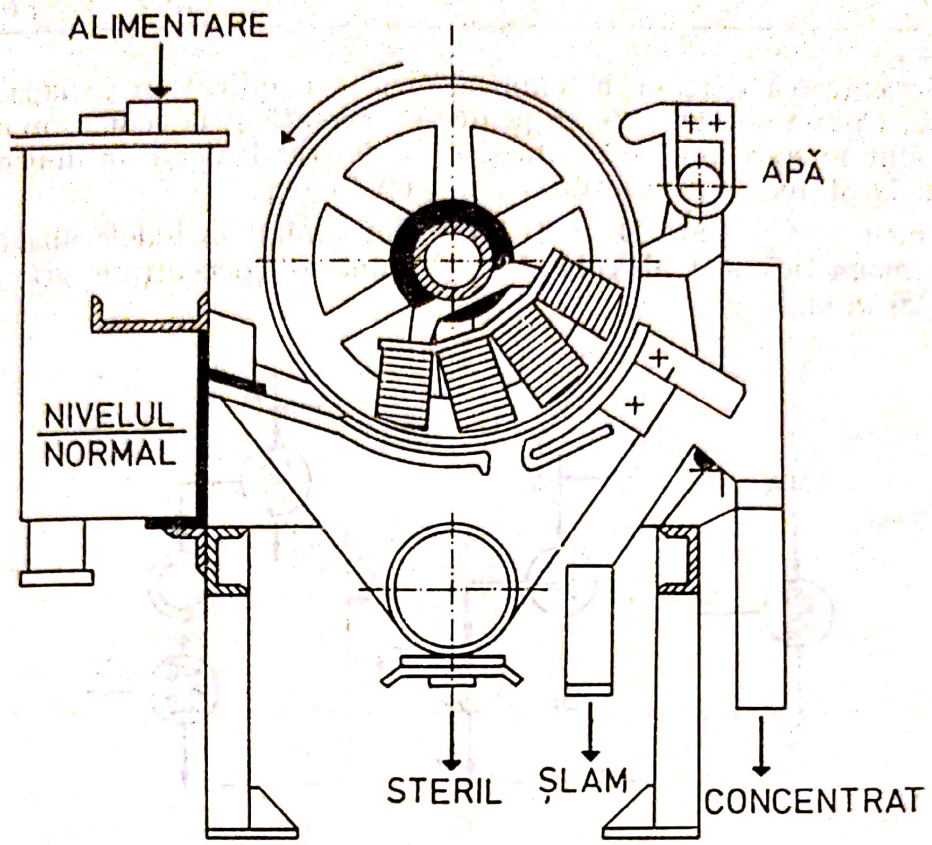
Recent pentru procedeul separării în cîmpuri slabe s-au mai introdus separarea magnetică în trepte, materialul urmînd o tehnologie în cascadă, precum și aplicarea unor cîmpuri puternice la treapta finală.

În ceea ce privește alimentarea cu minereu în praf, cenuși etc. și apă separatoarele magnetice, concepute în stil tambur, în cuve, pot funcționa în echicurent (fig. 12.25 *a*) și în contracurent (fig. 12.25 *b*).

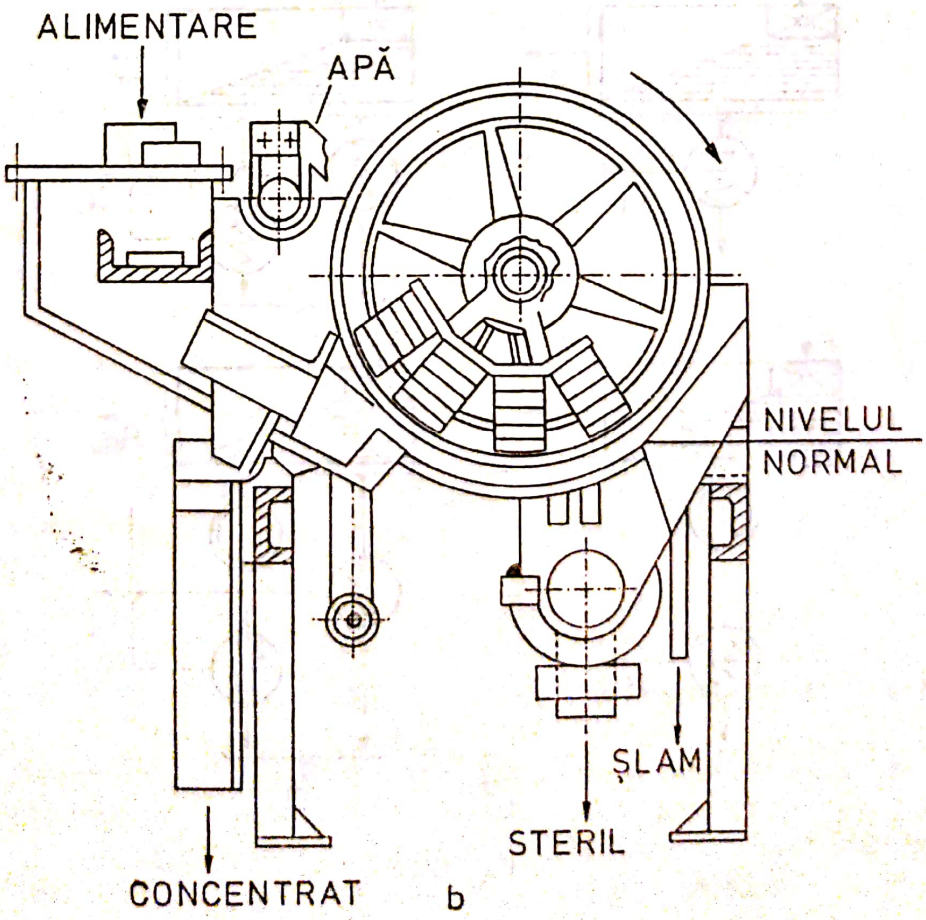
Separatoarele cu cîmpuri magnetice puternice 12.000—20.000 Oe. Se aplică în exclusivitate pentru minereurile fin divizate (măcinate) cenuși de la CTE care conțin minerale slab magnetice: hematit, siderit $Fe(OH)_3$ etc.

Pentru a mări randamentul se practică prăjirea magnetizantă, care transformă mineralele paramagnetice în feromagnetice.

Referitor la concentrarea prin flotație aceste se aplică în mai multe trepte și dă randamente pentru minereurile de fier sau cenușile cu componenți slabi magnetici.


ALIMENTARE
APĂ
NIVELUL
NORMAL
STERIL
ŞLAM
CONCENTRAT

a


ALIMENTARE
APĂ
NIVELUL
NORMAL
ŞLAM
STERIL
CONCENTRAT

b

Fig. 12.25

Concentrarea oxizilor în cîmp electric s-a aplicat în Canada și a dat rezultate. Opinia noastră este că poate fi încercată și la cenuși, avînd în vedere că sînt în stare fină avansată și că a dat randamente la minereurile de fier pînă la obținerea concentratelor cu 69 % fier.

Pentru cenuși CMN-Deva [12.50] s-au studiat metodele umede de concentrare magnetică atît directă, cît și după o concentrare gravitațională (fig. 12.26 *a*, *b*).

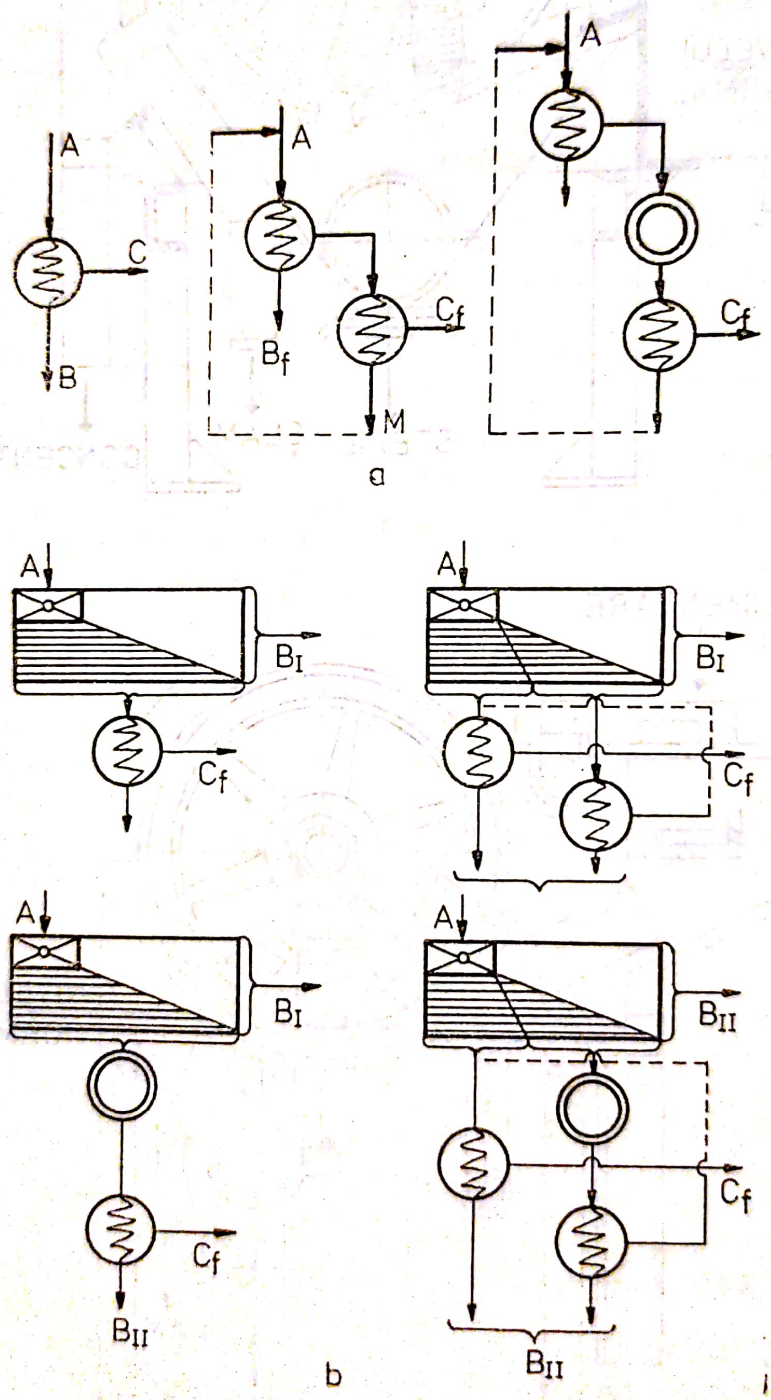


Fig. 12.26

Pe fracţiunile separate prin magnetizare s-a studiat şi posibilitatea finisării calitative a produsului feros prin flotaţia inversă, cu activarea componenţilor silicatici (fig. 12.27).

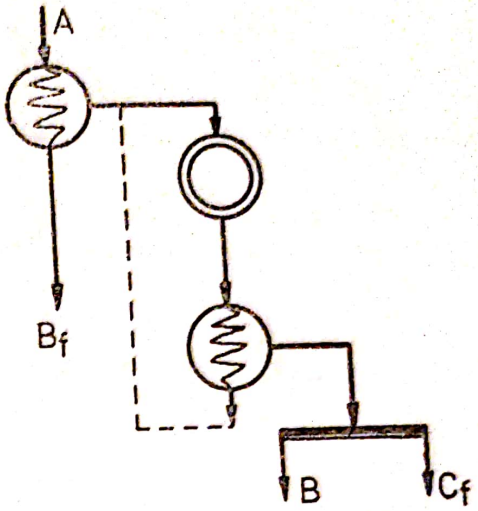


Fig. 12.27

S-a constatat că cele mai bune rezultate se obţin prin magnetizarea directă în cîmpuri slabe cînd se atinge o concentraţie de 44% în oxizi de fier, respectiv 33,7% Fe total şi o diferozare pentru alumină pînă la 2, 4% Fe total.

S-a verificat la scară pilot o tehnologie compusă din preconcentrarea magnetică în cîmp slab, urmată de măcinarea preconcentratului la finețea $\leqslant$ 0,2 mm şi din nou separarea magnetică în cîmp slab. Preconcentratul realizat la aplicarea unui cîmp de intensitate 11.900 $A.m^{-1}$ are în compoziţia sa 35% Fe; 25,2% SiO_2; 10,7% Al_2O_3; 2, % CaO; 0,31 Mn.

În concentratul final Fe total atinge 42,7% respectiv 61,1% Fe_2O_3; 18% SiO_2; 9,9% Al_2O_3; 0,38% Mn.

S-a reuşit să se identifice în concentratul feros prezenţa Fe_3O (feromagnetic) atît în stare liberă, cît şi asociate intime submicronice cu silicaţii aluminoşi, ceea ce împiedică o deferizare a concentratului aluminos, pentru obţinerea de alumină.

Randamentul maxim atins la separarea oxizilor de fier se situează la 65% Fe_2O_3. La CMN-Deva s-au efectuat studii [12.55] şi pe cenuşile de electrofiltru şi pe zgura din iazul de decantare, a căror conţinut în Fe_2O_3 este de 5 respectiv 3%.

Din totalul de oxizi de fier considerat 100%, 85% se găsesc sub formă oxidică, iar 15% legat în silicaţi.

Pentru valorificarea cenuşilor de electrofiltru s-a aplicat schema de separare magnetică a oxizilor de fier din fig. 12.28.

Specific acestor tehnologii este faptul că la prima separare magnetică se utilizează un cîmp de intensitate puternică 800.000 $A.m^{-1}$, iar partea separată este măcinată la o finețe (100, $\cdot$<0,13μm) şi supusă influenţei unor cîmpuri mai slabe (80.000 $A.m^{-1}$).

Prin acest proceden se pot obţine 3 fracţiuni de minereuri şi anume un produs feros cu 38,6% Fe total, ce corespunde la 47% Fe_2O_3 un produs de concentraţie medie cu 12,5% Fe_2O_3 şi un produs aluminos diamagnetic fracţiunea 3.

Cercetătile de la ICIT PLIC M Deva scot în relief şi aspectul economic al problemei obţinerii concentratelor de fier din cenuşi. Se ajunge la concluzia că procedeul devine rentabil pentru metalurgie numai în alternativa că după spălarea magnetică cenuşile sînt supuse extragerii aluminei.

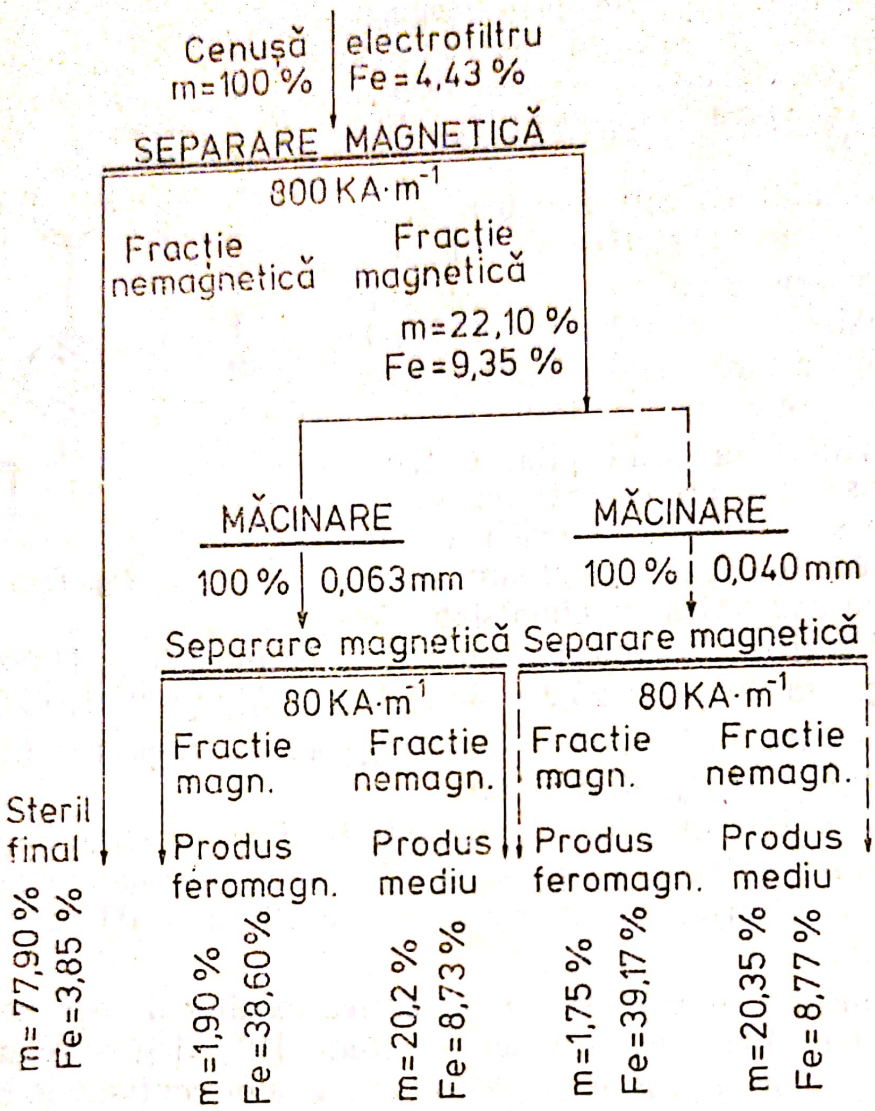


Fig. 12.28

Dat fiind faptul că deferizarea nu atinge un grad corespunzător nici pentru Al_2O_3 nici pentru concentratele de fier din cauza combinaţiilor aluminosilicoase cu oxizi de fier care ar necesita o măcinare foarte avansată şi nerentabilă, se poate mări randamentul de obţinere a aluminei pe cale acidă prin prelucrarea prealabilă a fracţiunii 3 după procedeul studiat în Laboratorul de noi materiale şi tehnologii ICB [12.55].

12.5. ALTE METALE OBŢINUTE DIN CENUŞĂ DE LA CTE

Aşa cum s-a arătat în tabelul 12.2., în cenuşile şi zgurile de la CTE sînt încorporate o serie ce metale care constituie surse potenţiale de valorificare. Pe plan mondial au luat o mare anvergură cercetările pentru obţinerea unor metale din cenuşi [12.19]. Printre metalele a căror extragere prin diverse tehnologii a depăşit faza de laborator sînt vanadiul, titanul, germaniul, potasiul, sodiul etc.

12.5.1. Vandiu

Vanadiul este considerat unul dintre cele mai importante elemente, fiind utilizat preponderent la obţinerea oţelurilor speciale sub forma aliajelor de fero-vanadiu.

Vanadiul măreşte considerabil duritatea, maleabilitatea, rezistenţa la şoc a oţelurilor, fiind utilizat în aliaje cu Fe şi C pentru industria constructoare de maşini.

Vanadiul este paramagnetic şi dă combinaţiile cele mai stabile din subgrupa V secundară caracterizată printr-o configuraţie electronică:

$$\underset{(n-1)\,d^2}{\boxed{\uparrow|\uparrow|\uparrow|\ \ |}}\quad \underset{ns^2}{\boxed{\uparrow\downarrow|}}$$

cu numere de oxidare de la 2 la 5. Aceasta explică facilitatea de a forma şi cationi complecşi VO şi VO^2. În funcţie de starea de oxidare, vanadiul poate forma următorii oxizi:

$$\underset{\text{bazi}}{VO} \longrightarrow \underset{\text{slab acid}}{V_2O_3} \longrightarrow \underset{\text{amfoter}}{VO_2} \longrightarrow \underset{\text{acid}}{V_2O_5}$$

În corelaţie cu creşterea numărului de oxidare (+2, +3, +4, +5) se diminuează caracterul nemetalic, formînd atît acizi vanadici, cît şi săruri denumite vanadaţi.

Vanadiul este răspîndit în natură (0,02%) în special existînd în minereurile de fier şi uraniu de unde se pot obţine ambele metale.

Cu toate că vanadiul se găseşte în cantităţi reduse în natură, inclusiv în plante, cărbuni etc., prin combustia acestora se concentrează în reziduurile de la ardere de unde poate fi extras. Faptul că vanadiul se găseşte şi în cenuşile din petrol sau alţi combustibili lichizi şi în organismul multor vertebrate marine explică existenţa lui în cantităţi utilizabile în resturile acestora, inclusiv în cenuşi, de unde se şi extrage.

Ţinînd seama de conţinutul de oxid de vanadiu din cenuşile de la CTE, firma LILCO [12.56] a studiat din 1964 mai multe procedee de extragere a vananadiului, reuşind din 1975 să ajungă la omologarea unor producţii industriale.

Obţinerea vanadiului din cenuşă, deşeu în care se găseşte de 5—10 ori mai mult decît în scoarţa terestră, creează o perspectivă de valorificare eficientă şi complexă a cenuşilor, în context cu actualele orientări mondiale şi naţionale. Prin recuperarea vanadiului, s-a reuşit să se reducă costul energiei electrice cu circa 3%.

Ţinînd seama de creşterea producţiei de vanadiu din cenuşă prin extragerea de către firma LILCO, marile firme de oţel manifestă un interes major pentru achiziţionarea de cenuşă inferioară de la CTE.

După cercetările lui A.J.O Neil [12.57] cenuşile grosiere şi zgurile de focar au circa 10% oxizi de vanadiu, iar cenuşile fine evacuate de la coş pînă la 5%.

Dată fiind necesitatea imperioasă de oțeluri speciale, în prezent 80%, din vanadiu se utilizează sub formă de ferovanadiu în industria siderurgică.

Recent s-a cercetat [12.58] posibilitatea reducerii directe a cenușii în ferosiliconi prin arderea în sisteme speciale a combustibililor. S-a ajuns la concluzia că se pot obține zguri concentrate care posedă un conținut de 6% vanadiu, 10% magneziu și 36% Al_2O_3, iar din cenuși se pot obține prin concentrări pînă la 61% Fe total, cu numai 30% SiO_2. O schemă de valorificare bazată pe aceste concepții este dată în fig. 12.29. Aceste rezultate deschid perspective dintre cele mai interesante în valorificarea cenușilor.

În prezent, pentru utilizările în siderurgie se recurge la obținerea directă a ferovanaduilui fiind o soluție mai eficientă din punct de vedere tehnologic și economic.

După concepția noastră, obținerea de metale speciale, inclusiv vanadiu și a altor materiale (aluminiu, concentrate de fier) și refolosirea deșeurilor silicioase rezultate în urma proceselor metalurgice în domeniul materialelor de construcții și construcții speciale reprezintă soluția cu eficiență maximă tehnică și economică atît în țară, cît și pe plan mondial. În acest sens, se pot aplica tehnologiile neconvenționale brevetate de către Laboratorul pentru noi materiale și tehnologii ICB.

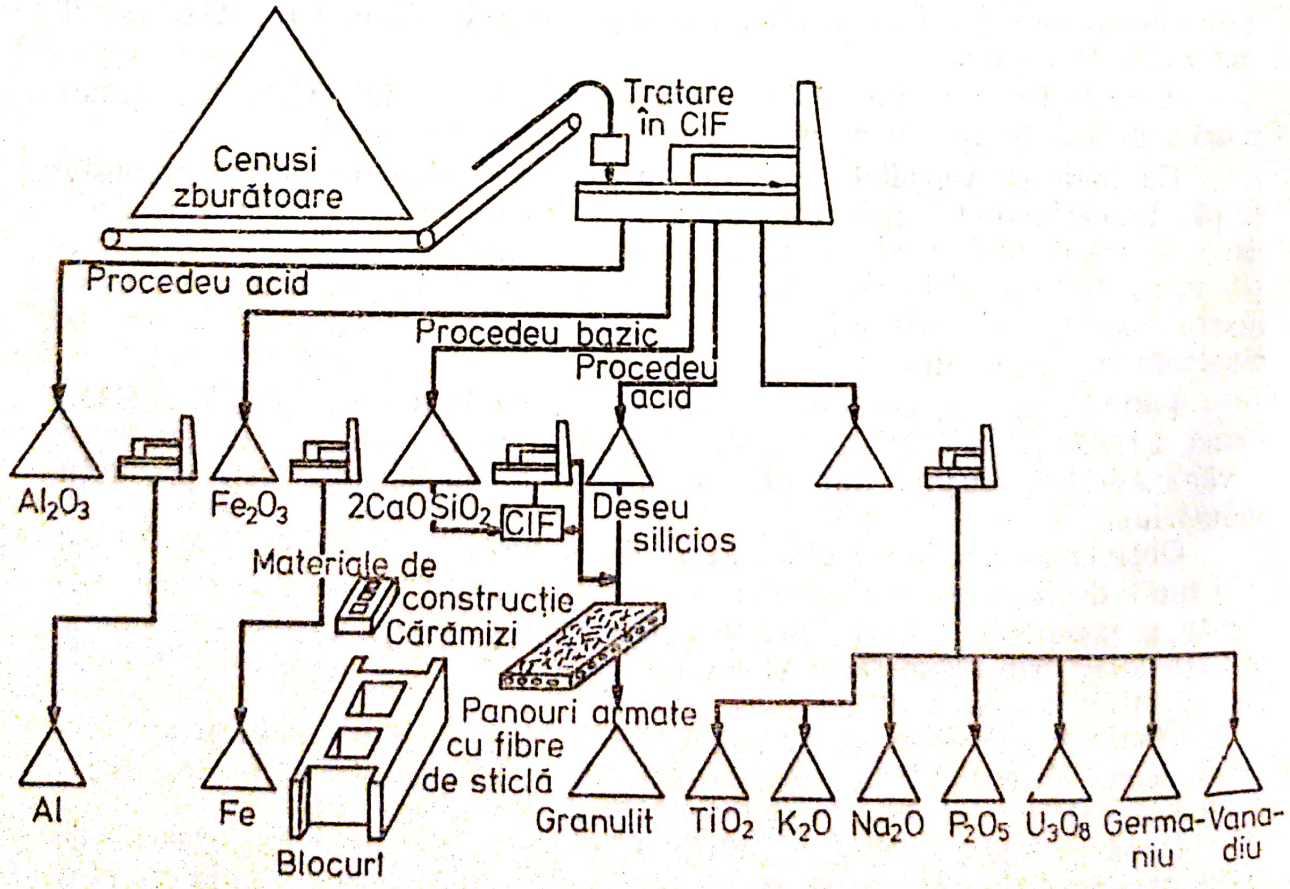


Fig. 12.29

12.5.2. Titan

Titanul ocupă locul 10 ca element component al scoarţei terestre. În solurile arabile şi în cenuşe se găsesc cel puţin 0,5% titan. Titanul face parte alături de Zr şi Hf din grupa a IV-a secundară cu configuraţia electronică

↑ ↑				↑ ↓
$(n-1)\ d^2$				ns^2

Aceste elemente denumite de tranziţie pot avea numărul de oxidare 2, 3, 4. Tipul legăturilor chimice este preponderent covalent.

În lucrarea [12.52] se menţionează posibilităţile de obţinere a titanului din cenuşile de la CTE. În urma prelucrării complexe a 4,5 milioane tone cenuşă rezultă printre altele circa 50.000 tone TiO_2 ţinînd seama că se găseşte în proporţie de 0,1—0,2% în cenuşi. De fapt, Jarrige [12.52] afirmă că în cenuşile de huilă conţinutul în TiO_2 este de ordinul a 1—1,2% pe care însă îl consideră insuficient pentru extracţia eficientă.

Cercetările făcute în ultimul timp în SUA, RFG, Anglia [12.57] au pus în evidenţă alternativa de a concentra aceste minereuri şi de a le putea valorifica complex, inclusiv prin extragerea de titan din cenuşile de la CTE.

Titanul, deşi este al zecelea component al scoarţei terestre, este un metal rar, întrucît mineralele îl conţin în proporţie de 0,6%. Mineralele care conţin titan sînt: TiO_2, (rutil), $CaTiO_3$ (titanat de calciu sau perowskit).

Din cenuşile de la CTE se obţine un aliaj numit ferotitan (10—25% titan) şi combinaţia chimică Fe_3Ti prin reducere cu C şi TiO_2 la temperaturi mari. Ferotitanul se utilizează cu precădere pentru obţinerea de oţeluri speciale cu caracteristici fizico-mecanice deosebite.

Titanul este considerat ca un metal al viitorului prin caracteristicile sale remarcabile (rezistenţă la coroziune, densitate redusă), motiv pentru care este utilizat în industria aerospaţială.

Producţia de titan şi vanadiu, ocupă un loc dominant cu ritmuri înalte de dezvoltare în prezent şi în viitor.

BIBLIOGRAFIE

12.1. Voina, N. I. I-a Conferinţă privind valorificarea cenuşilor de la C.T.E., Deva, 1973.
12.2. Voina, N. I. Brevet de invenţii, OSIM, nr. 71654/1972.
12.3. Voina, N. I. Rep. Francaise, Brevet de Invenţie nr. 73257.
12.4. Voina, N. I. Deutches Patentant, Bund. Rep. Deutch. nr. 2336.
12.5. * * * *Utilizarea cenuşilor de termocentrală la fabricarea materialelor de construcţii*. Tehnologie pentru fabricarea agregatelor artificiale în granule şi betoane din agregate. Ref. IPCMC, 1980.
12.6. Voina, N. I. *Produse şi prefabricate din beton fără ciment*. Referat concluzii privind cercetările de laborator şi staţia pilot Curcani, 1979.
12.7. Barca, F. *Elemente caracteristice pentru compoziţia şi structura chimică a sterilului din cărbuni româneşti*. Comunicare la a 25-a sesiune ştiinţifică a cadrelor didactice din I.P. Bucureşti, dec., 1972.
12.8. Voina, N. I. Anal. Methods Coal, Coal Prod., vol. II, Academic Press, New York, 1978.

Scanned with OKEN Scanner

12.9. Barca, F., Bădescu, C., Gonţeanu, A. *Cărbunele — sursă de substanţe minerale utile*. Lucrările ştiinţifice ale Institutului de Mine Petroşani, vol. 7, seria 1, 1970.
12.10. * * * IVth International Ash Utilisation Symposium. St. Louis, 1976.
12.11. Constantinescu, I., Barca, F. *Valorificarea aluminiului din cenuşile de la C.T.E.* Buletinul Institutului Politehnic Bucureşti, nr. 4, Bucureşti, 1973.
12.12. Krevelen, D. W. Coal Science, Elsiviar, London, 1961.
12.13. * * * Pat. S.U.A. nr. 3240562.
12.14. * * * Pat. S.U.A. nr. 3366526.
12.15. Voina, N. I. *Stadiul actual al valorificării cercetărilor şi perspectivelor în domeniul utilizării cenuşilor de la C.T.E.* I-a Conferinţă privind valorificarea cenuşilor de la C.T.E., Deva, 1973.
12.16. Voina, N. I. Raport general la I-a Conferinţă privind valorificarea cenuşilor de la C.T.E., Deva, 1973.
12.17. CEE-ONU *Lucrările grupei de experţi privind utilizarea cenuşii de la C.T.E*, Ankara, 1970.
12.18. * * * Proceedings: IIIrd International Ash Utilization Symposium, Pittsburgh, 1973.
12.19. * * * Symposium, St. Louis, 1976.
12.20. Mazel Cap. 7 „Procesul sinterizării", pag. 226—350, Leningrad, 1950.
12.21. Lainer, A. I. Procedeul sinterizării, cap. XV—XXII, Moscova, 1961.
12.22. Nowak, Z. Symposium on Fly Ash Utilization, 3d, Pittsburgh, 1973.
12.23. Burnett, G. *The Lime — Sinter Process for Production of Alumina from Fly Ash*, IVth International Ash Utilization Symposium, St. Louis, 1976.
12.24. Levin, E. M., Robbins, C. R., Murdie, H. F. *Phase Diagrams for Ceramists*, American Ceramic, Columbus, Ohio, 1964.
12.25. Tillea, G. S., Millar, R. W., Talston, O. C. *Acid Processes for the Extraction of Alumina* U.S. Bar. Mines Bull. 267/1927.
12.26. Solacolu, S. *Chimia fizică a silicaţilor*. Ed. II, Bucureşti, Editura tehnică, 1968.
12.27. * * * *Cercetări privind utilizarea de noi surse de producere a aluminei, inclusiv valorificarea produselor secundare*, Referat IMNR, 1973.
12.28. Voina, N. I. Propunere de brevet, OSIM, 1980. „Ardere rapidă a produselor ceramice, vitroceramice, etc."
12.29. Voina, N. I. Patentant, Deutches DemokratischeRe public.
12.30. Voina, N. I. Brevet 1975, Complementar.
12.31. Zhukovetskii, V. V. *Preparation of Alumine from Kyanite* Zavod, I soet Met 415, 1961.
12.32. Khodat, L. P., Kuznetcov, S. I. *The Recovery of Alumina from Alumin-containing Blast Furnace Slag*, Izvest Sibir Otelel. Atod. Nauk. SSSR, no. 2, 1959.
12.33. Moleva, M. G., Ivanov, A. I., Khodat, L. P. *Effect of Calcium Oxide Content on the Structure and Properties of Self-Desintegrating Calcium Aluminat-Slags*, Igvest. Sibir. Otelel, Atod., S.S.S.R.
12.34. Magyarossy, I. D., Bartok and Hegga, A. *Utilization of Calcium Aluminate Slags in the Aluminium Industry*, Femipare Kutako Intezet Kozlemeuyer, 1956.
12.35. Richardson, R. D. *Thermodynamic Aspects of Molten Slags — Symposium on Molten Slage and Salts*, Inst. of Minning and Metallurgy, London, 1953.
12.36. Grim, R. E., Machin, J. S., Bradley, W. S. *Amenability of Various Types of Clay Minerals to Alumina Extraction by the Lime Sinter and Lime — Soda Sinter Processes*, Div. of State Geological Survey, Buletin nr. 65, Urbana-Illinois, 1945.
12.37. Cavin, D. C. *A Study of Iron and Aluminium Recovery from Power Plant Fly Ssh*, M.S. Thesis, Ch. E. Dept., Iowa, State University, Ames, Iowa, 1973.
12.38. * * * Mining Magazine, vol. 190, nr. 7, iulie 1964-63-65.
12.39. * * * *Cercetări privind utilizarea de noi surse de producere a aluminei, inclusiv valorificarea produselor secundare*, Referat IMNR, 1973.
12.40. Sajiu Tventnie Metalli, nr. 2/1969.